

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO ENGENHARIA SANITÁRIA E
AMBIENTAL

EFEITO DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS NA
EFICIÊNCIA ENERGÉTICA DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL
MICROBIANAS

Carla Tognato de Oliveira

Trabalho submetido à banca Examinadora como parte dos
requisitos para Conclusão de Graduação em Engenharia
Sanitária e Ambiental – TCC II.

FLORIANÓPOLIS, (SC)
AGOSTO/2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO ENGENHARIA SANITÁRIA E
AMBIENTAL

EFEITO DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS NA
EFICIÊNCIA ENERGÉTICA DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL
MICROBIANAS

Carla Tognato de Oliveira

Trabalho submetido à banca Examinadora como parte dos
requisitos para Conclusão de Graduação em Engenharia Sanitária e
Ambiental – TCC II.

Banca Examinadora:

Prof., Dr. Henrique de Melo Lisboa,
Orientador

Prof.^a, Dr. Henry Xavier Corseuil
(Membro da Banca)

Prof., Dr. Dachamir Hotza,
(Membro da Banca)

FLORIANÓPOLIS (SC)
AGOSTO/2012

AGRADECIMENTO

É difícil agradecer todas as pessoas que de algum modo fizeram ou fazem parte da minha vida, por isso primeiramente agradeço à todos.

Agradeço ao professor Henrique de Melo Lisboa pela orientação, ao professor Gérard Perrier pela atenção, orientação e apoio, ao doutorando Guillaume Lepage pela paciência e orientação.

Agradeço a Caroline Bressan, XiaoFeng Guo, Carolina Flores, Carlos Moreno, Damien Sgorlon, Guillaume Lau, Igor Kiper, Parfait Tatsidjoudoung por tornar o meu trabalho na Université de Savoie um prazer.

Agradeço ao meu namorado por todo carinho, respeito, por ter me aturado nos meus momentos estressantes e por ter suportado a distância.

Em especial, agradeço a minha família pela compreensão, ajuda e carinho ao longo dessa trajetória. A minha mãe agradeço também pela paciência e amizade, meu irmão pelos sábios conselhos nos momentos em que eu mais precisava. A meu pai agradeço pela sua dedicação, incentivo e orientação, principalmente, nessa fase final da minha vida acadêmica.

RESUMO

A Célula a Combustível Microbiana é um biorreator que converte energia química em energia elétrica a partir de reações catalíticas de microrganismos. Além de gerar energia, essa alternativa pode eliminar uma parte dos efluentes e resíduos lançados ao meio ambiente.

O presente trabalho avalia a eficiência energética, a performance e a perda elétrica de três células a combustível microbianas. Elas apresentam volume de 25 ml cada, com uma única câmara em que o anodo, formado de carbono vítreo reticulado, está em contato com o substrato e o catodo está acoplado à câmara em contato com o ar. Através das mensurações de corrente máxima do anodo, OCP dos eletrodos, impedância catódica e anódica, além da curva de polarização concluiu-se que a os parâmetros temperatura e condutividade elétrica variando de 25°C a 10°C e 1 mS/cm a 5 mS/cm, respectivamente, foram os que mais influenciaram na geração de energia. As perdas elétricas encontradas no ânodo nos diferentes meios eletrolíticos da primeira etapa foram de cerca de 1 kΩ cada.

Palavras-chave: Célula a combustível microbiana, Temperatura, Condutividade elétrica, Eficiência energética.

ABSTRACT

Microbial fuel cells are bioelectrochemical devices able to directly convert chemical energy into electrical energy using microorganisms. In addition to generating energy, this alternative can eliminate a part of the effluents and wastes released to the environment.

This paper assesses the efficiency, performance and electrical loss of three microbial fuel cells. They feature a volume of 25 ml each, single chamber configuration which consists of an anode chamber coupled with a porous air-cathode. Through the measures of anode's maximum current, OCP, cathodic and anodic impedance, polarization curve it was concluded that the parameters that affect power generation were temperature and conductivity ranging from 25°C to 10°C and 1 mS/cm to 5 mS/cm, respectively. The power losses found in the anode in the different mediums of the first stage were approximately 1 k Ω each.

Keywords: Microbial fuel cells, Fuels, Temperature, Conductivity, Energy efficiency.

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| Quadro 1: Elementos elétricos..... | 25 |
| Quadro 2: Composição química dos meios eletrolíticos. | 29 |
| Quadro 3: Massa dos compostos químicos dos meios eletrolíticos. | 29 |
| Quadro 4: Parâmetros e células utilizados na primeira etapa. | 30 |
| Quadro 5: Parâmetros e células utilizadas na segunda etapa. | 30 |
| Quadro 6: Monitoramento da primeira etapa. | 40 |
| Quadro 7: Monitoramento da segunda etapa. | 41 |
| Quadro 8: Resultados brutos encontrados pelas mensurações realizadas. | 43 |
| Quadro 9: Resultados encontrados em biopilhas com diferentes geometrias..... | 44 |
| Quadro 10: Efeito dos reatores nos resultados brutos..... | 45 |
| Quadro 11: Resultados corrigidos. | 45 |
| Quadro 12: Efeito dos reatores nos valores corrigidos. | 46 |
| Quadro 13: Efeito médio dos parâmetros variados nos resultados. | 46 |
| Quadro 14: Equivalência do aumento de 5°C. | 50 |
| Quadro 15: Valores das variáveis das modelizações da etapa 1..... | 54 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Esquema de funcionamento de uma biopilha. | 15 |
| Figura 2: Biopilha a combustível de câmara dupla. | 18 |
| Figura 3: Biopilha a eletrólise de câmara dupla. | 19 |
| Figura 4: Configuração de um reator de câmara única. | 22 |
| Figura 5: Modelo de circuito de uma biopilha. | 26 |
| Figura 6: Esquema das etapas dos experimentos. | 28 |
| Figura 7: Biopilhas utilizadas nos experimentos. | 31 |
| Figura 8: Reator, ânodo e meio eletrolítico. | 32 |
| Figura 9: Configuração do cátodo utilizado nas biopilhas. | 33 |
| Figura 10: Multímetro Agilent 34970A. | 33 |
| Figura 11: Esquema de funcionamento do multímetro. | 34 |
| Figura 12: Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB. | 35 |
| Figura 13: Conexões dos cabos na espectrômetria de impedância. | 35 |
| Figura 14: Eletrodo de Referência de AgCl. | 36 |
| Figura 15: Mensuração da corrente do ânodo e gráfico obtido. | 37 |
| Figura 16: Curva de polarização e curva de potência elétrica. | 39 |
| Figura 17: Efeito médio em porcentagem dos parâmetros variados. | 48 |
| Figura 18: Efeito médio em porcentagem por fator considerado. | 49 |
| Figura 19: Espectros de impedância do ânodo da Etapa 1. | 52 |
| Figura 20: Espectros de impedância do cátodo da Etapa 1. | 52 |
| Figura 21: Diagramas de Bode dos ângulos de fase anódico e catódico. | 53 |
| Figura 22: Circuito equivalente do ânodo da Etapa 1. | 53 |
| Figura 23: Modelização da análise de espectrometria de impedância para o meio eletrolítico 1. | 54 |

ÍNDICE GERAL

| | | |
|---------------|---|-----------|
| 1. | INTRODUÇÃO..... | 13 |
| 2. | OBJETIVOS..... | 14 |
| 2.1. | OBJETIVO GERAL..... | 14 |
| 2.2. | OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 14 |
| 3. | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 15 |
| 3.1. | CÉLULAS A COMBUSTÍVEL MICROBIANAS - BIOPILHAS..... | 15 |
| 3.1.1. | Funcionamento das Biopilhas..... | 16 |
| 3.2. | GEOMETRIA E VOLUME | 19 |
| 3.3. | ALIMENTAÇÃO | 20 |
| 3.4. | ÂNODO | 21 |
| 3.5. | CÁTODO | 21 |
| 3.6. | MEMBRANA PRÓTON-PERMEÁVEL | 22 |
| 3.7. | GRADIENTE DE PH: BIOFILME E MEMBRANA | 23 |
| 3.8. | INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA BIOPILHA | 23 |
| 3.9. | CONCENTRAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO..... | 24 |
| 3.10. | PERDA ELÉTRICA..... | 24 |
| 3.11. | ESPECTROMETRIA DE IMPEDÂNCIA..... | 25 |
| 4. | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 27 |
| 4.1. | PLANO DE EXPERIÊNCIA..... | 27 |
| 4.1.1. | Síntese do Meio Eletrolítico..... | 28 |
| 4.2. | PRIMEIRA ETAPA..... | 29 |
| 4.3. | SEGUNDA ETAPA..... | 30 |
| 4.4. | PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS | 31 |
| 4.4.1 | Configurações do Reator..... | 31 |
| 4.4.2. | Tensão Elétrica | 33 |
| 4.4.3. | Espectrometria de Impedância..... | 34 |
| 4.4.4. | Voltametria Cíclica..... | 36 |
| 4.4.5. | Troca do Meio Eletrolítico | 36 |
| 4.5. | MENSURAÇÕES DAS ETAPAS DO PLANO DE EXPERIÊNCIA..... | 37 |
| 4.5.1. | Corrente Máxima no Ânodo (i_a)..... | 37 |
| 4.5.2. | OCP (<i>Open Circuit Potential</i>) do Ânodo (OCP_a) e do Cátodo (OCP_c) | 38 |
| 4.5.3. | Impedância Anódica e Catódica | 38 |
| 4.5.4. | Corrente Máxima, Resistência Interna e Potência Máxima Produzida pela Biopilha..... | 38 |

| | | |
|---------------|--|-----------|
| 4.6. | MONITORAMENTO – PRIMEIRA ETAPA | 40 |
| 4.7. | MONITORAMENTO – SEGUNDA ETAPA | 41 |
| 5. | RESULTADOS | 42 |
| 5.1. | EFEITO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS NA GERAÇÃO DE ENERGIA | 42 |
| 5.1.1. | Influência dos Reatores nos Resultados..... | 44 |
| 5.1.2. | Análise e Interpretação dos Resultados Corrigidos..... | 46 |
| 5.2. | ESPECTROMETRIA DE IMPEDÂNCIA..... | 51 |
| 6. | CONCLUSÃO..... | 56 |
| 7. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 57 |
| | APÊNDICE A - Curvas de polarização..... | 60 |
| | APÊNDICE B – Voltametria Cíclica..... | 62 |
| | APÊNDICE C – Tabelas de resultados | 64 |

1. INTRODUÇÃO

O uso intensivo de combustíveis fósseis, a poluição causada por estes combustíveis e o fato de serem finitos faz com que haja grande interesse em fontes alternativas de energia. O grande objetivo dos estudos atuais são fontes renováveis e abundantes de eletricidade. Uma destas fontes são as células a combustível microbianas, ou também chamadas de biopilhas.

Nas biopilhas, a energia química gerada é convertida em energia elétrica através de reações metabólicas de bactérias. Bactérias, essas, que podem produzir energia ao degradar matéria orgânica encontrada em vários substratos, como águas residuais.

Efluentes domésticos, industriais e agrícolas contém uma variada quantidade de compostos orgânicos que podem ser utilizados como combustível para a biopilha. Portanto, além de produzir energia elétrica ela pode se tornar um tratamento de águas residuais. Os tratamentos comumente utilizados de efluentes produzem uma grande quantidade de biomassa, enquanto que os sistemas bioeletroquímicos apresentam baixa produção de lodo, possibilitando redução de custos de transporte e disposição deste.

A elétron-transferência extracelular que ocorre entre o centro ativo da flora bacteriana e o eletrodo nas células a combustível microbianas oferece um bom campo de pesquisa, devido a sua importância na geração de energia e tratamento de efluentes.

As pesquisas sobre células a combustível microbianas como fonte de energia renovável e tratamento de efluente crescem acentuadamente no mundo. O presente trabalho acrescentará mais conhecimento a geração de energia e aos parâmetros envolvidos nesse processo.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é de avaliar a eficiência energética na operação de células à combustível microbianas de câmara única.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Caracterizar a célula a combustível microbiana através dos seguintes processos: tensão elétrica, espectrometria de impedância, voltametria cíclica;
2. Avaliar a eficiência energética das biopilhas em função dos parâmetros experimentais variados;
3. Selecionar os parâmetros que mais influenciaram a eficiência energética;
4. Indicar medidas a serem adotadas para aumentar a eficiência energética das células a combustível microbiana através dos resultados encontrados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL MICROBIANAS - BIOPILHAS

Genericamente, biopilhas são sistemas bioeletroquímicos que transformam compostos químicos em energia elétrica através de reações eletroquímicas que ocorrem por vias bioquímicas (BULLEN *et al.*, 2006). Entre estas, encontram-se as células a combustível microbianas, que utilizam a atividade catalítica de algumas bactérias. Estas bactérias, durante seu metabolismo, oxidam a matéria orgânica presente no efluente bruto produzindo dióxido de carbono (CO_2), prótons (H^+) e elétrons (e^-). A Figura 1 mostra esquematicamente o funcionamento de uma biopilha.

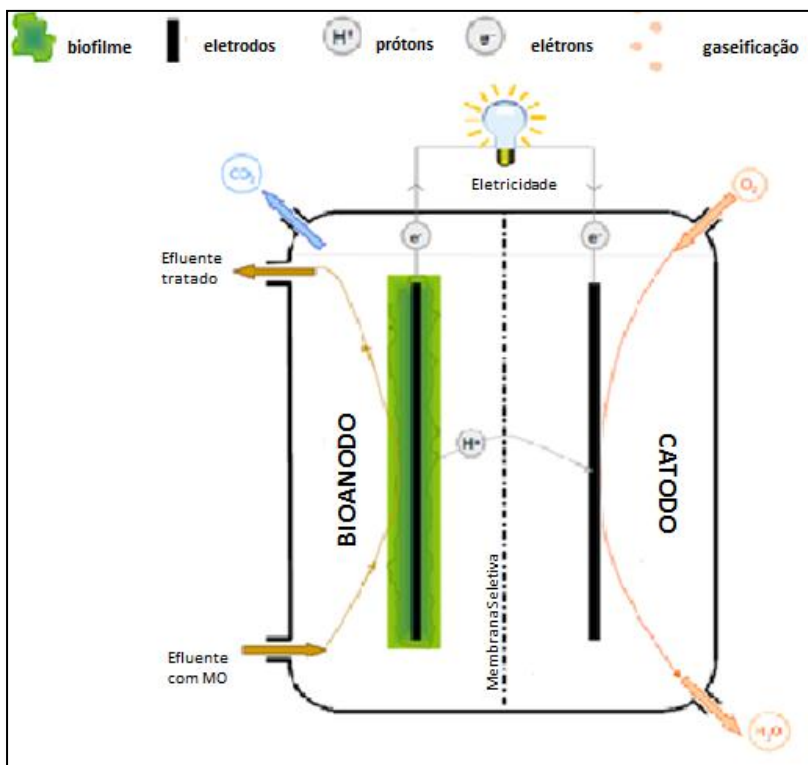


Figura 1: Esquema de funcionamento de uma biopilha.

Fonte: LEPAGE G., 2010.

Os sistemas bioeletroquímicos atuam através da capacidade de alguns microrganismos poderem utilizar um aceptor final de elétrons no exterior de seus limites celulares. Essa capacidade é chamada de elétron-transferência extracelular. As bactérias assimilam o substrato orgânico e retiram a energia necessária para sua sobrevivência através de dois mecanismos distintos, mostrados a seguir:

- Transferência de elétrons de compostos móveis que atuam como veículos de transporte dos elétrons. Esses compostos podem ser orgânicos ou inorgânicos, naturalmente presentes em soluções ou produtos produzidos pelos próprios microrganismos;

- Transferência direta dos elétrons produzidos pela oxidação no eletrodo. Para estabelecer esse contato, certos microrganismos são capazes de sintetizar um canal proteico com propriedades redox que podem se estender da célula até o eletrodo. Os nanotubos orgânicos permitem aos microrganismos ficarem a uma maior distância do eletrodo, permitindo várias camadas de biofilme.

Em culturas mistas, foram constatadas elétron-transferência inter-espécies.

3.1.1. Funcionamento das Biopilhas

As reações de oxi-redução consistem em uma transferência de carga (elétrons) de uma espécie capaz de ceder elétrons (redutor) para uma espécie receptora de elétrons (oxidante). O movimento de elétrons cria uma corrente elétrica.

A tensão teórica ou força eletromotriz (*fem*) da reação global do sistema, Equação 1, determina se o sistema produz eletricidade ou se é necessária uma alimentação para seu funcionamento.

$$fem = E_{cátodo} - E_{ânodo} = \Delta E'_0 + \frac{RT}{n.F} \cdot \ln(\Pi [i]^{v_i}) \quad (1)$$

Onde: $E_{cátodo}$ e $E_{ânodo}$ são os potenciais experimentais mensuráveis do cátodo e do ânodo, respectivamente.

Esses parâmetros podem ser medidos através do voltímetro, quando o sistema está em tensão de circuito aberto (OCV), com o auxílio de um eletrodo de referência. E'_0 corresponde ao potencial redox padrão (pH 7, concentração 1 M, 298 °K, 1 atm) expresso em Volts (V). Este parâmetro é tabelado e pode ser encontrado no livro *Handbook of Chemistry and Physics* de David R. Lide (LIDE, 1993). A

variável “R” corresponde a constante universal do gás ideal (8,3144 J.kg⁻¹. mol⁻¹), “T” expressa a temperatura em graus Kelvin, [i] é a concentração dos compostos do meio (mol. L⁻¹) e v_i é o coeficiente estequiométrico das concentrações dos compostos. Quando v_i é maior que zero indica que é um produto e quando v_i é menor que zero indica que é um reagente.

A tensão pode ser calculada pela variação de energia livre de Gibbs (Equação 2).

$$fem = -\frac{\Delta G}{n.F} \quad (2)$$

A força eletromotriz (*fem*) possui a unidade Volts (V). A variável “n” corresponde ao número de moles do material oxidado. A variável “F” corresponde à constante de Faraday (9,648456.10⁴ C.mol⁻¹). A variação de energia livre (ΔG) dada por J.mol⁻¹ mostra a quantidade máxima de trabalho útil que a reação pode fornecer. Os valores são tabelados e encontram-se no livro *Handbook of Chemistry and Physics* (LIDE, 1993).

O valor da *fem* mostra como funcionará o sistema. Se a tensão é máxima, é possível gerar uma biopilha a combustível (BC) e se a tensão é mínima é necessário ultrapassar a barreira termodinâmica da reação com uma biopilha a eletrólise (BE).

A biopilha a combustível utiliza diretamente os elétrons produzidos pela oxidação da matéria orgânica para produção instantânea de eletricidade, via um circuito elétrico entre ânodo e cátodo (Figura 2).

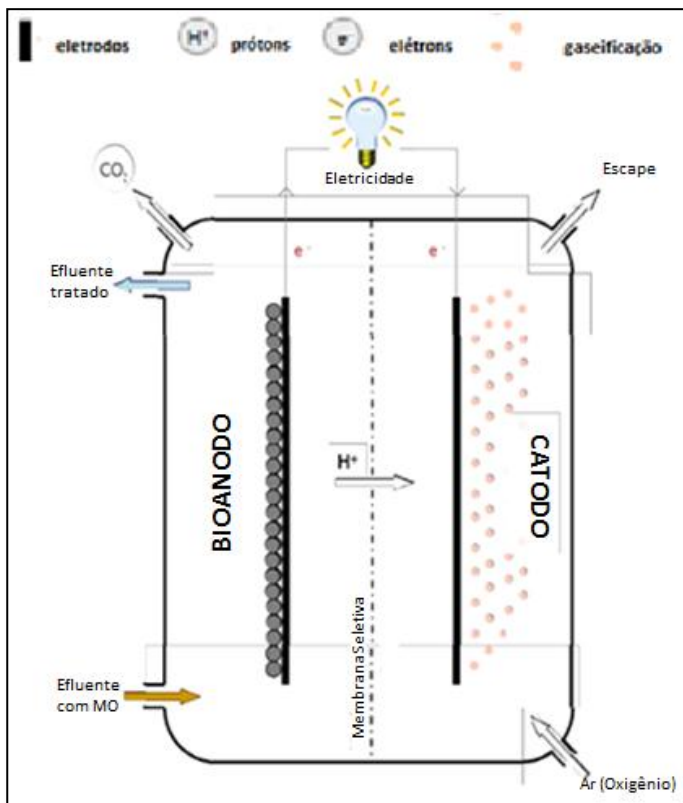
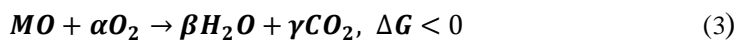


Figura 2: Bionilha a combustível de câmara dupla.

Fonte: LEPAGE, G., 2010.

Numa biopilha a combustível, os prótons são transportados para o cátodo, onde reduzem o oxigênio do ar, formando água.

A reação teórica da biopilha a combustível pode ser vista na Equação 3.



Numa biopilha a eletrólise (Figura 3), o potencial dos elétrons recuperado é insuficiente para gerar energia e necessita de um gerador.

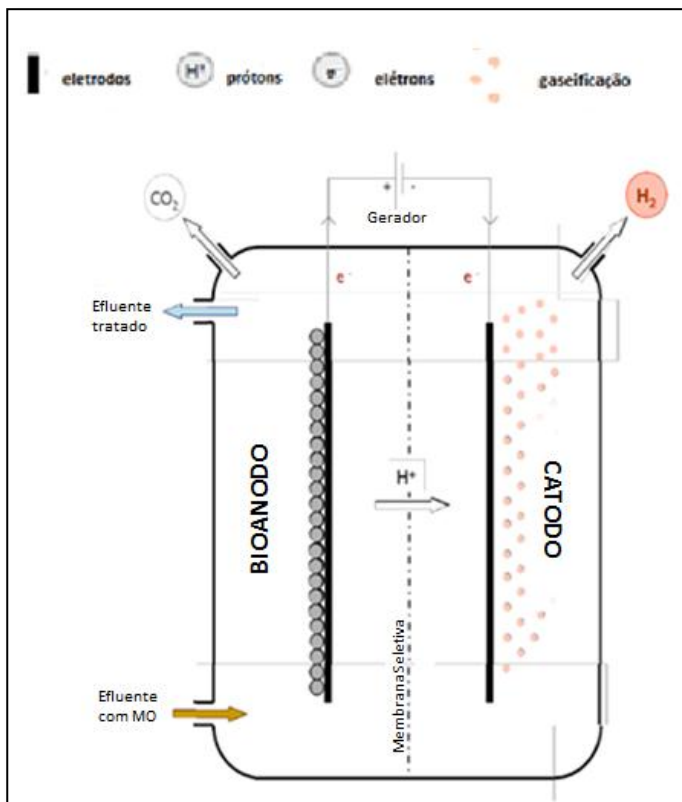


Figura 3: Biorreator a eletrólise de câmara dupla.

Fonte: LEPAGE, G., 2010.

A reação teórica da biopilha a eletrólise é obtida pela Equação 4.



3.2. GEOMETRIA E VOLUME

As primeiras pesquisas sobre os sistemas bioeletroquímicos tinham como objeto de estudo biopilhas de duas câmaras, separadas por uma membrana catiônica. As biopilhas de duas câmaras são essencialmente laboratoriais, pois requerem muita energia para aerar a câmara catódica dificultando o trabalho em larga escala.

Com o objetivo de diminuir custos de implantação, diminuir a distância de percurso dos íons e reduzir a perda ôhmica, Park e Zeikus (2003) projetaram uma célula a combustível microbiana com apenas um compartimento. Posteriormente, outros estudos (FAN *et al.*, 2008) confirmaram que a resistência interna desta pilha é menor, o que permite um melhor desempenho. Esse sistema também tem limitações, como por exemplo, a difusão de oxigênio por todo o compartimento.

As biopilhas de câmara única geralmente possuem duas diferentes configurações. A primeira possui os dois eletrodos inseridos em um compartimento preenchido com uma solução aquosa (eletrólito). Já na outra configuração o eletrodo anódico está inserido em meio aquoso e o eletrodo catódico está exposto às condições atmosféricas. Essa configuração caracteriza uma biopilha com eletrodo ar-catódico. Nas duas configurações o princípio de funcionamento é o mesmo: a oxidação do substrato no bioânodo e a redução do hidrogênio no cátodo (LIU *et al.*, 2004).

O volume dos sistemas bioeletroquímicos em escala experimental varia de poucos mililitros a alguns litros. Esta variação depende dos parâmetros que se deseja medir, da real utilização do sistema e do orçamento disponível para o estudo. Porém, há outras maneiras de aumentar a capacidade de tratamento e produção de energia de um sistema bioeletroquímico. Entre elas pode-se destacar a montagem de módulos em série e / ou em paralelo.

3.3. ALIMENTAÇÃO

As biopilhas são alimentadas, em laboratório, por uma solução de síntese com o meio eletrolítico. Este procedimento mantém as características do eletrólito fixas e contínuas, eliminando assim as possíveis perturbações provocadas pela diferença de concentração e outras variações presentes na utilização de efluentes domésticos. Esta prática permite padronizar o estudo e possibilitar a comparação dos resultados de outros estudos de forma mais equivalente.

O substrato é importante para todo processo biológico, pois ele garante os nutrientes (carbono) que geram energia. O substrato também pode interferir na geração de eletricidade.

Os substratos utilizados em células a combustível microbianas estão se desenvolvendo em complexidade e em taxa de carga orgânica. Um substrato complexo ajuda a estabelecer uma atividade eletroquímica microbiana diversa no reator enquanto, um substrato simples facilita a

degradação e melhora a geração de eletricidade e de hidrogênio do sistema (PANT *et al.*, 2009).

O substrato orgânico mais utilizado é o acetato de sódio. As águas residuais também são um possível substrato a ser utilizado. A água residual é um substrato complexo rico em proteínas, o que possibilita o desenvolvimento de maior diversidade de comunidades de microrganismos comparado com o acetato. Essa diversidade de comunidades microbiológicas ajuda na produção de energia (PANT *et al.*, 2009). A reação de oxidação do acetato é apresentada na Equação 5.



3.4. ÂNODO

O material do ânodo afeta a formação do biofilme e da transferência de elétrons. Grafite e carbono são os materiais frequentemente utilizados, pois possuem grande área superficial, estabilidade química e biocompatibilidade (LOGAN *et al.*, 2006), porém eles não apresentam uma boa condutividade elétrica.

Há estudos envolvendo ouro (RICHTER *et al.*, 2008), mas seu custo é muito alto. Estudos também investigam ânodos a base de polímeros condutores, principalmente polianilinas (WATANABE, 2008). As polianilinas, a partir de desenvolvimentos recentes, apresentam alta condutividade elétrica. Esses polímeros aumentam a densidade de corrente, mas são suscetíveis a degradação microbiológica.

Para a formação do biofilme é possível inocular o eletrodo com uma comunidade específica de microrganismos ou com uma comunidade mista. O biofilme misto possui características, como resistência as variações ambientais, que fazem com que seja muito utilizado. O trabalho de Logan *et al.* (2006) mostra que os microrganismos mais encontrados no biofilme anódico são *Geobacter* e *Shewanella*, devido a sua comprovada habilidade de elétron-transferência.

3.5. CÁTODO

Existem duas configurações principais da biopilha: câmara dupla e câmara única. Um dos itens que varia nesta configuração é o cátodo. O cátodo pode ser biológico ou químico. Num reator com configuração de câmara única (Figura 4) o cátodo está em contato com o ar (cátodo-ar) e

ele é químico. Essa configuração se torna muito interessante, pois permite a eliminação da aeração do eletrodo.

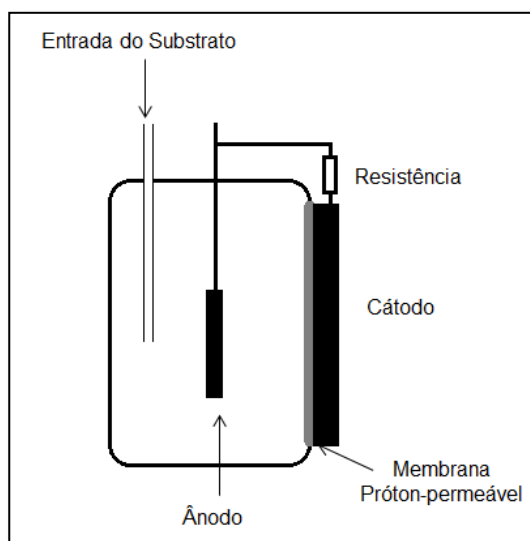


Figura 4: Configuração de um reator de câmara única.

No caso do cátodo químico o material mais utilizado é a platina, pois melhora a redução de O_2 em temperaturas mais baixas. O alto custo da platina e a possibilidade de envenenamento através da formação de CO faz com que as pesquisas continuem a procura outros materiais que reduzam O_2 (OSMAN *et al*, 2010).

3.6. MEMBRANA PRÓTON-PERMEÁVEL

A membrana tem a propriedade de ser permeável aos prótons que a atravessam e formam água ao reagir com o oxigênio do ar no meio catódico. Ela separa as duas reações do reator e em uma célula de câmara única. Para melhorar a eficiência energética é necessário maior contato com o cátodo.

Nafion é a membrana mais utilizada, pois é mais seletiva em sua permeabilidade. Porém, mesmo a membrana *Nafion* não é especificamente uma membrana próton-permeável e sim uma membrana cátion-permeável (DU *et al.*, 2007).

A membrana próton-permeável pode afetar a resistência interna da biopilha prejudicando a produção de energia. A relação da área da superfície da membrana e o volume do reator é importante para a produção de energia. A resistência interna da célula diminui com o aumento da área de superfície da membrana ao longo de um intervalo relativamente grande (OH e LOGAN, 2006).

3.7. GRADIENTE DE PH: BIOFILME E MEMBRANA

Para obter uma boa eficiência energética é necessário que o pH se encontre em equilíbrio no ânodo e no cátodo. Rozendal et al. (2007) mostrou uma queda na eficiência voltaica como resultado de um pobre transporte de H^+ através de membranas íon-permeável com pH em valores neutros. Para uma baixa concentração de H^+ associada às reações microbianas em pH próximo de 7, outros íons são também transportados através da membrana, pois eles estão presentes nos reatores em maiores concentrações do que o H^+ . O transporte de íons diferentes de H^+ ou OH^- resulta numa queda no pH e suprime o metabolismo microbiano (KIM *et al.*, 2007).

Um pH baixo pode levar a dois efeitos negativos. Primeiro, o metabolismo microbiano pode ser interrompido em baixos valores de pH, levando a uma queda na densidade de corrente. Segundo, o baixo pH resultará no aumento no potencial de oxidação do substrato. Para que o pH não baixe é possível adicionar uma solução tampão.

Se nenhuma solução tampão é utilizada em uma célula a combustível microbiana em funcionamento, haverá uma diferença de pH entre o ânodo e o cátodo. Uma solução tampão pode estar presente em uma alta concentração, e em equilíbrio, pode aceitar suficiente H^+ para possibilitar um rápido transporte do íon H^+ .

3.8. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA BIOPILHA

As mudanças de temperatura fazem mudar a cinética, termodinâmica, a natureza e distribuição das comunidades microbianas. Por ser um fator de grande influência para a biopilha vários estudos foram feitos e diferentes resultados foram obtidos relativos ao impacto da temperatura na performance do reator. Na maioria dos estudos as temperaturas baixas diminuíram a eficiência energética (CHENG *et al.*, 2011).

Quando existe a variação de temperatura numa célula a combustível microbiana a composição do biofilme do ânodo muda de

forma correspondente a temperatura. Essa mudança junto com modificações de outros parâmetros podem tornar a biopilha mais viável futuramente.

3.9. CONCENTRAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

A célula a combustível microbiana é considerada uma tecnologia sustentável, promissora para atender às necessidades crescentes de energia e, simultaneamente, tratar águas residuais. Um dos fatores importantes para avaliar se o efluente está sendo tratado é o decréscimo da demanda química de oxigênio (DQO).

O primeiro trabalho que descreve o uso de lixiviado como substrato para a biopilha na remoção de DQO foi de Habermann e Pommer (1991). Entretanto, neste trabalho não é mencionada a geração de corrente. Greenman et al. (2009) mostraram que é possível gerar energia e simultaneamente tratar lixiviados em células a combustível microbianas.

Kim et al. (2004) utilizaram o efluente criado no processo industrial do amido para alimentar uma biopilha. Esta, gerou eletricidade ($0,044 \text{ mA/cm}^2$) e houve uma queda de DQO de 1700 mg/L para 50 mg/L em seis semanas. Concentrações de DQO, no entanto, podem diminuir a geração de energia.

3.10. PERDA ELÉTRICA

A produção de energia é controlada por vários fatores, incluindo a eficiência de transferência dos elétrons dos microrganismos para os eletrodos, área de superfície do eletrodo, resistência do eletrodo. Todos esses fatores podem ser agrupados em três grandes categorias: 1) os com limitações cinéticas, quando a energia é consumida para que as reações aconteçam nas câmaras anódica e catódica; 2) os com limitações ôhmicas, causada pela resistência eletrolítica e a resistência elétrica dos eletrodos e dos materiais de conexão; 3) os com limitações de transporte, devido ao ineficiente transporte de massa do substrato para os locais de reação dentro da célula bacteriana.

Rozendal et al. (2008) propõem minimizar o espaço entre os eletrodos, diminuindo a distância de percurso dos íons a fim de reduzir a perda de eletricidade. Para tentar minimizar a perda elétrica, o reator com uma única câmara é uma estratégia, pois aproxima os eletrodos e retira a aeração catódica.

As resistências ôhmica e capacitiva encontradas nos eletrodos e no circuito externo na qual a biopilha é conectada, também geram perdas elétricas. A utilização de eletrodos feitos de materiais com baixa resistência reduz esse tipo de perda.

O grafite e o carbono são mais utilizados devido à compatibilidade dos mesmos com o crescimento da flora eletroquímica. Mas, mesmo esses materiais apresentam uma resistência que não pode ser negligenciada. Para reduzir a perda de eletricidade são utilizados metais condutores integrados ao eletrodo de carbono ou de grafite.

3.11. ESPECTROMETRIA DE IMPEDÂNCIA

Impedância é a medida da habilidade do circuito em resistir a passagem de corrente elétrica. Esta resistência é resultado de limitações eletroquímicas ôhmicas, cinéticas e de transporte no desempenho de uma célula a combustível microbiana.

A espectrometria de impedância mede a resistência de um circuito elétrico. Essa técnica pode fornecer informações relativas a contribuição de diferentes componentes para a resistência da biopilha.

O conhecimento da impedância em relação aos componentes de um circuito é normalmente utilizado. O Quadro 1 apresenta os elementos comuns do circuito, a equação de relação entre corrente e voltagem e sua impedância.

Quadro 1: Elementos elétricos.

| Componente | Corrente x Voltagem | Impedância |
|------------|---------------------|-------------------|
| Resistor | $E = IR$ | $Z = R$ |
| Indutor | $E = L \, di/dt$ | $Z = j\omega L$ |
| Capacitor | $E = C \, dE/dt$ | $Z = 1/j\omega L$ |

Fonte: Gamry instruments.

Neste quadro E , expresso em Volts (V), é a voltagem; I é a intensidade de corrente elétrica de um sistema expressa em Ampére (A), R é a resistência expressa em Ohms (Ω), a impedância (Z) é expressa em ohms (Ω). A indutância (L) é expressa em Henry (H), j é a unidade imaginária em uma indutância complexa, ω é a velocidade angular (rad/s) e C é a capacitância expressa em Farad (F).

O Espectrômetro de impedância tem como base a aplicação de um potencial ou corrente alternada, sendo uma delas a variável controlada, medindo-se a intensidade e a diferença de fase da outra variável. As medidas são realizadas em uma faixa de frequências, de

forma que diferentes processos físicos e químicos possam ser separados por suas constantes de tempo.

Os resultados da espectrometria de impedância são normalmente analisados como modelos equivalentes de circuito, como o exemplo na Figura 5.

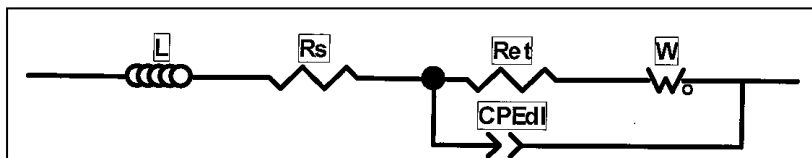


Figura 5: Modelo de circuito de uma biopilha.

Nesta figura, L é uma indutância presente em perturbações de alta frequência e não possui significado eletroquímico; R_s é a resistência elétrica presente em todas as conexões elétricas do sistema e a resistência iônica da membrana e do meio eletrolítico; R_{et} é a resistência presente no processo de transferência de elétrons relacionada a cinética das reações anódicas; CPE_{dl} é um elemento de fase constante representado por uma capacitância e um parâmetro de correção. Ele é proveniente da heterogeneidade da concentração de elétrons de uma microrregião próxima ao biofilme e ao eletrodo, região chamada de dupla camada; W_o é o elemento de Warburg. Ele representa a difusão dos reagentes na câmara.

Identificar os fatores limitantes na biopilha é importante para aumentar a performance do reator. A espectrometria tem sido utilizada na separação da resistência ôhmica de resistência anódica, catódica, eletrolítica e da membrana (LOGAN e REGAN., 2006).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo geral deste trabalho foi o de estudar o efeito da temperatura, da condutividade elétrica, da concentração da demanda química de oxigênio (DQO) e da solução tampão, na geração de energia elétrica de células à combustível microbianas de câmara única. Este estudo analisou estas variáveis, procurando potencializar a geração de energia e operação de células à combustível microbianas de câmara única. O efeito das variáveis estudadas foi analisado através da eficiência energética da pilha para cada um dos experimentos realizados. A eficiência energética foi avaliada através de medidas de tensão elétrica, potencial dos eletrodos, potencial do sistema, intensidade de corrente, resistência interna e as impedâncias dos eletrodos.

4.1. PLANO DE EXPERIÊNCIA

O plano de experiência é tanto uma etapa experimental como uma ferramenta para a análise empírica. Ele visa aperfeiçoar a compreensão e otimização de um sistema e utiliza métodos matemáticos que procuram fornecer a máxima informação possível, a partir de um mínimo de testes. A abordagem conduz a um modelo linear generalizado, que liga a resposta de um sistema com um conjunto de variáveis de entrada (que foi definido previamente) com uma função linear, como é possível ver através da Equação 6.

$$Resp = f(v_1, v_2, v_3, \dots v_n) = \alpha_1 \cdot v_1 + \alpha_2 \cdot v_2 + \alpha_3 \cdot v_3 \dots v_n \quad (6)$$

O v_i ($i = 1 \dots n$) são variáveis de entrada ou funções das variáveis de entrada. Estes são os parâmetros que deve-se procurar para saber a influência sobre o sistema. O α_i associado com cada v_i são os coeficientes desconhecidos, que são estimados.

No desenvolvimento do plano de experiências foi utilizado um *software*, chamado ELLIPSE 2012. Ele utiliza fórmulas estatísticas para um melhor aproveitamento das análises realizadas.

O plano de experiências foi dividido em duas etapas, em função da temperatura utilizada. A Figura 6 mostra esquematicamente estas etapas.

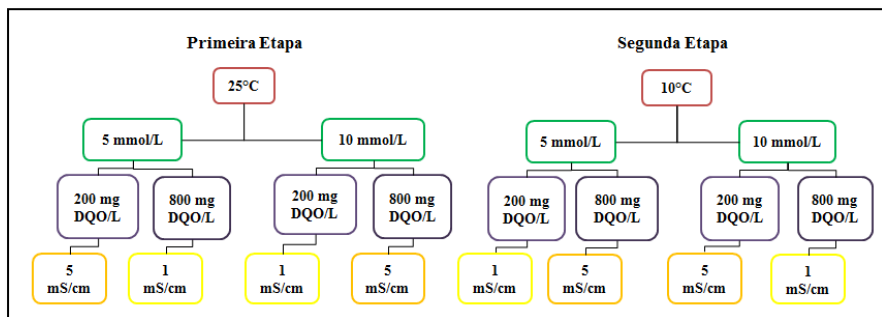


Figura 6: Esquema das etapas dos experimentos.

Quatro variáveis com dois níveis foram utilizadas. As variáveis estudadas foram: temperatura; a concentração da solução tampão; concentração de DQO; e condutividade elétrica. Os níveis estudados foram: 10°C e 25°C; 5 m.mol/L e 10 m.mol/L; 200 mg DQO/L e 800 mg DQO/L e 1 mS/cm e 5 mS/cm normalizadas à temperatura de 25°C.

As temperaturas foram escolhidas em função do funcionamento de uma biopilha em condições reais. A concentração de 5 mmol/L da solução tampão é a concentração normalmente encontrada numa água residual (amostra retirada da estação de tratamento de efluentes da cidade do Le Bourget du Lac, medida em laboratório). A concentração de 800 mg DQO/L é a concentração média de uma água residual, baseado que há uma concentração de 120 g DQO/habitante/dia e que um habitante gera por dia 150 litros de efluente. A condutividade elétrica de 1mS/cm foi encontrada através de mensuração em laboratório (amostra retirada da estação de tratamento de efluentes da cidade do Le Bourget du Lac).

4.1.1. Síntese do Meio Eletrolítico

A célula a combustível microbiana é caracterizada por um bioânodo, submerso em solução aquosa, em que é possível determinar a solução tampão, condutividade elétrica e a concentração de DQO. A composição química do meio eletrolítico é mostrada no Quadro 2.

Quadro 2: Composição química dos meios eletrolíticos.

| Substrato | Condutividade Elétrica | Solução Tampão | Meio Nutritivo |
|---|---------------------------|---|---|
| Acetato de sódio (CH ₃ COONa) | Cloreto de potássio (KCl) | Bicarbonato de sódio (NaHCO ₃) | Cloreto de amônio (NH ₄ Cl) |

A quantidade de substrato inserida no meio eletrolítico que determina a concentração de DQO, da mesma maneira a adição de KCl e NaHCO₃ vão determinar a condutividade e a solução tampão, respectivamente. Utiliza-se o cloreto de amônio como nutriente para que os microrganismos existentes no biofilme continuem estáveis, mesmo com a mudança do meio. O Quadro 3 mostra a massa necessária para compor os meios eletrolíticos do plano de experiência.

Quadro 3: Massa dos compostos químicos dos meios eletrolíticos.

| | Concentração de DQO | | Solução Tampão | Meio Nutritivo |
|--------------|-----------------------------------|------|--------------------------------|---------------------------------|
| 200 mg DQO/L | 14,6 g/L de CH ₃ COONa | 5 mM | 0,42 g/L de NaHCO ₃ | 0,027 g/L de NH ₄ Cl |
| 800 mg DQO/L | 58,4 g/L de CH ₃ COONa | 10mM | 0,84 g/L de NaHCO ₃ | |

A adição de KCl para calibrar a condutividade elétrica é feita após a combinação dos outros compostos químicos. Adiciona-se cloreto de potássio até obter a condutividade elétrica desejada (utilização de um condutímetro para medição).

4.2. PRIMEIRA ETAPA

A primeira etapa consiste nas combinações das variações dos parâmetros: condutividade elétrica, solução tampão e concentração de DQO utilizando o substrato acetato de sódio e a temperatura de 25°C.

No Quadro 4, pode-se observar as combinações dos parâmetros variados e as pipetas que receberão esses meios eletrolíticos.

Quadro 4: Parâmetros e células utilizados na primeira etapa.

| Meio Eletrolítico | Tampão (mM) | Concentração (mgDQO/L) | Condutividade (mS/cm) | Biopilhas Utilizadas |
|--------------------------|--------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 1 | 5 | 200 | 5 | B1 e B2 |
| 2 | 5 | 800 | 1 | B3 |
| 3 | 10 | 200 | 1 | B2 e B3 |
| 4 | 10 | 800 | 5 | B1 |

Como a concentração de 200 mg DQO/L é baixa, foram utilizados dois reatores com o mesmo meio eletrolítico, pois o consumo do substrato é muito rápido e não é possível realizar todos os procedimentos experimentais. Na concentração de 800 mg de DQO/L foi utilizado um único reator.

4.3. SEGUNDA ETAPA

A segunda etapa consiste nas combinações das variações dos parâmetros: condutividade, solução tampão e concentração de DQO, utilizando como substrato o acetato de sódio e a temperatura de 10°C.

No Quadro 5, pode-se observar as combinações dos parâmetros estudados e as biopilhas que receberão esses meios eletrolíticos.

Quadro 5: Parâmetros e células utilizadas na segunda etapa.

| Meio Eletrolítico | Tampão (mM) | Concentração (mgDQO/L) | Condutividade (mS/cm) | Biopilhas Utilizadas |
|--------------------------|--------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 5 | 5 | 200 | 1 | B1 e B2 |
| 6 | 5 | 800 | 5 | B3 |
| 7 | 10 | 200 | 5 | B2 e B3 |
| 8 | 10 | 800 | 1 | B1 |

Da mesma maneira que a primeira etapa, a concentração de 200 mg DQO/L é baixa e, portanto, foram utilizados dois reatores com o mesmo meio eletrolítico, pois o consumo do substrato é muito rápido e não é possível realizar todos os procedimentos. No caso de concentração a 800 mg DQO/L foi utilizado um único reator.

4.4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os experimentos deste trabalho foram realizadas no *Laboratoire Optimisation de la Conception e Ingénierie de l'Environnement* (LOCIE), da Universidade de Savoie, em Le Bourget du Lac, na França, no período de março a julho de 2012.

4.4.1 Configurações do Reator

A pesquisa se desenvolveu avaliando-se a variação da temperatura, condutividade elétrica do meio eletrolítico, concentração de DQO e solução tampão em três biopilhas. Os três reatores são idênticos, como pode-se observar na Figura 7.

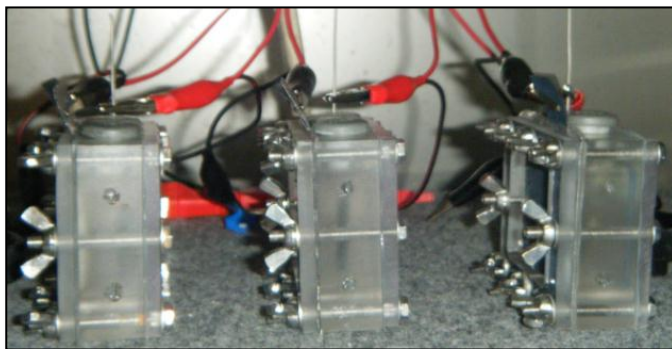


Figura 7: Biopilhas utilizadas nos experimentos.

Os reatores são feitos de material termoplástico transparente, para possível observação e não interferirem nas reações químicas. Eles possuem um volume de 25 ml cada, com uma única câmara retangular com dimensões 4 cm de comprimento, 4 cm de altura, 2 cm de largura. Os eletrodos foram separados por uma membrana íon permeável, *Nafion*.

A alimentação foi em batelada e as biopilhas ficaram em movimento, através de um agitador, para que o substrato fique homogêneo durante todo o procedimento. Os reatores foram ligados a um circuito externo, para facilitar as medições e experimentos.

Cada célula a combustível microbiana possui uma resistência externa de aproximadamente 1 k Ω .

O ânodo consistiu de um pedaço de carbono vítreo reticulado, com dimensões de 2 cm de comprimento, 2 cm de altura e 3,2 mm de largura, estando imerso no substrato (Figura 8).

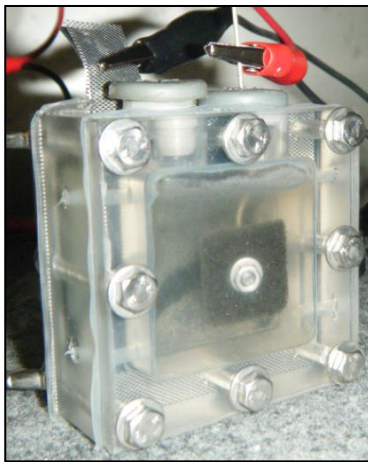


Figura 8: Reator, ânodo e meio eletrolítico.

Utilizou-se o carbono vítreo reticulado devido a sua elevada superfície específica ($3750 \text{ m}^2/\text{m}^3$), baixa resistência ao fluxo de fluido, baixa densidade, pequena expansão térmica, elevada resistência à corrosão, compatibilidade para o crescimento microbiano, além de apresentar elevada condutividade elétrica. A superfície desenvolvida do ânodo é de 48 cm^2 .

O cátodo-ar forma uma das paredes da biopilha e possui uma superfície de 16 cm^2 . Ele possui diferentes camadas compostas por: Politetrafluoretileno (PTFE) com carbono em pó, aço inox e PTFE (Figura 9).

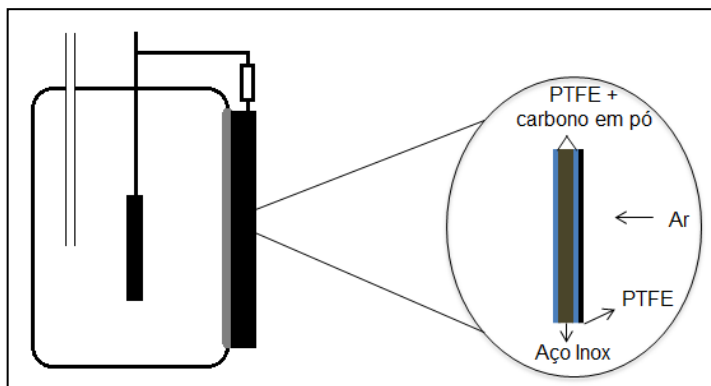


Figura 9: Configuração do cátodo utilizado nas biopilhas.

O PTFE é um polímero, mais conhecido como teflon, que é praticamente inerte, não reagindo com outras substâncias químicas e sua toxicidade é quase nula. Outra característica muito importante deste polímero, para o cátodo, é a sua impermeabilidade, para evitar a perda de água por evaporação.

4.4.2. Tensão Elétrica

As medições de tensão elétrica do sistema foram feitas de 10 em 10 minutos e foi utilizado um Multímetro Agilent 34970A (Figura 10), conectado a biopilha através um circuito externo.



Figura 10: Multímetro Agilent 34970A.

O Multímetro armazena dados automaticamente, através de um software denominado de *BenchLink Data Logger 3.0*. A Figura 11 mostra um esquema de funcionamento do multímetro.

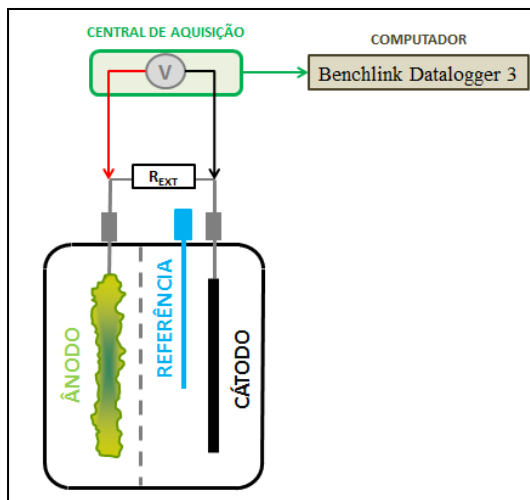


Figura 11: Esquema de funcionamento do multímetro.

Os dados adquiridos pelo software foram exportados para uma planilha Excel para analisar o comportamento do sistema ao longo de todo o tempo de experimentação.

Além do monitoramento da tensão elétrica, o multímetro mediu a temperatura do ambiente em que as biopilhas se encontravam. Para mensurar a temperatura, utilizou-se uma sonda PT 100 conectada ao *Data Logger*.

4.4.3. Espectrometria de Impedância

A espectrometria de impedância foi realizada em um Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT 128N (Figura 12), acoplado a um micro-computador e controlado pelos programas: FRA-Frequency Response Analyser (EIE) e GPES - General Purpose Electrochemical System (VC).

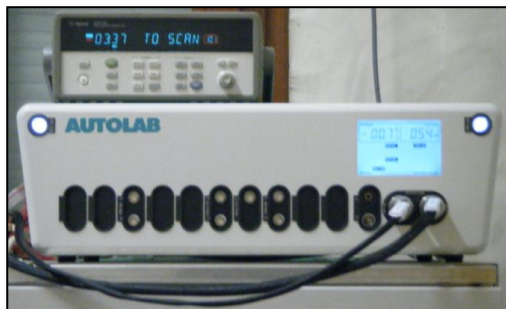


Figura 12: Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB.

O espectrômetro possui duas séries de cabos de conexão, divididos em cabos de trabalho e de medição. A conexão de medição é formada pelo cabo de referência (E.R) e pelo cabo de medição (E.S). Já a conexão de trabalho é formada pelo cabos de Contra Eletrodo (C.E) e de Trabalho (E.W).

De acordo com o que se desejava analisar, os cabos do equipamento apresentavam diferentes configurações quanto as conexões. Foram analisadas: a impedância do cátodo e a impedância do ânodo. Através da Figura 13 é possível observar as conexões.

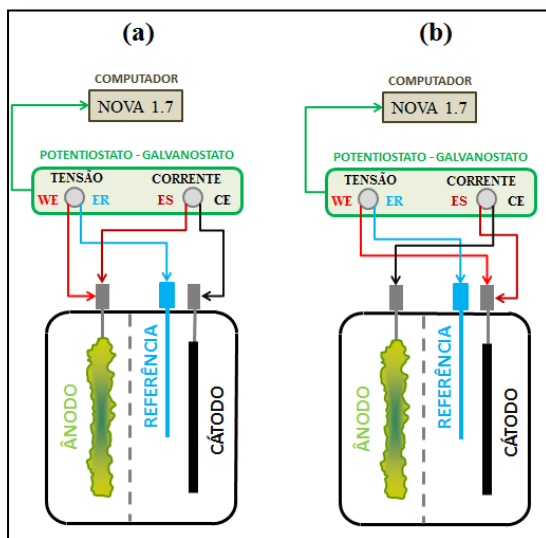


Figura 13: Conexões dos cabos na espectrômetria de impedância.

Pelas conexões dos cabos em (a) obtem-se a impedância anódica e por (b) obtem-se a impedância catódica. A espectrometria e a aquisição de dados decorrentes desse procedimento foram gerenciados por um *software*, fornecido pelo fabricante do espectrômetro, chamado NOVA 1.7 e posteriormente modelados em um outro programa chamado ZVIEW.

4.4.4. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma ferramenta que permite determinar os pontos de funcionamento de um eletrodo ou de uma célula. Este procedimento funciona variando o potencial do eletrodo, tendo como base um eletrodo de referência que mantém o potencial constante, e medindo a corrente resultante. A taxa de leitura dos dados é de 0,5 mV/s e as medições são feitas de 10 mV em 10 mV.

Na voltametria cíclica foi utilizado um microeletrodo de referência, de cloreto de prata (AgCl), inserido no meio eletrolítico e conectado ao AUTOLAB PGSTAT 128N. O eletrodo de referência utilizado apresenta um potencial normalizado de + 236 mV. A Figura 14 representa o eletrodo de referência citado acima e utilizado na medição de corrente máxima do ânodo.

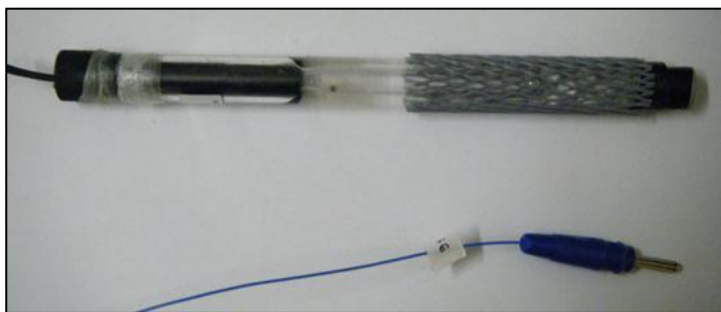


Figura 14: Eletrodo de Referência de AgCl.

4.4.5. Troca do Meio Eletrolítico

Através do monitoramento diário da corrente gerada pela biopilha foi possível saber quando terminava o ciclo da combinação testada e era possível seguir para a próxima combinação. A renovação do meio

eletrolítico era executada quando havia uma queda na geração de tensão elétrica.

4.5. MENSURAÇÕES DAS ETAPAS DO PLANO DE EXPERIÊNCIA

Para a avaliação da eficiência energética das biopilhas em função dos diferentes meios eletrolíticos e temperaturas foi necessário mensurar a variação dos seguintes parâmetros.

4.5.1. Corrente Máxima no Ânodo (i_d)

Faz-se essa primeira análise, pois os outros experimentos criam instabilidade no sistema e consequentemente, não é possível medir a corrente máxima verdadeira do ânodo.

A mensuração, através da voltametria cíclica, dura 45 minutos e para isso utiliza-se o eletrodo de referência, o AUTOLAB PGSTAT 128N e os dados são armazenados no *software* NOVA. O potencial do ânodo ($E_{\text{ânodo}}$) varia em intervalos de 20 segundos para estabilização do sistema. A partir dessa variação, cria-se um gráfico da corrente do ânodo ($i_{\text{ânodo}}$) pela função da variação do potencial ($E_{\text{ânodo}}$) e possibilita a determinação corrente máxima no ânodo (i_d), a Figura 15 mostra a obtenção dos dados e o gráfico formado.

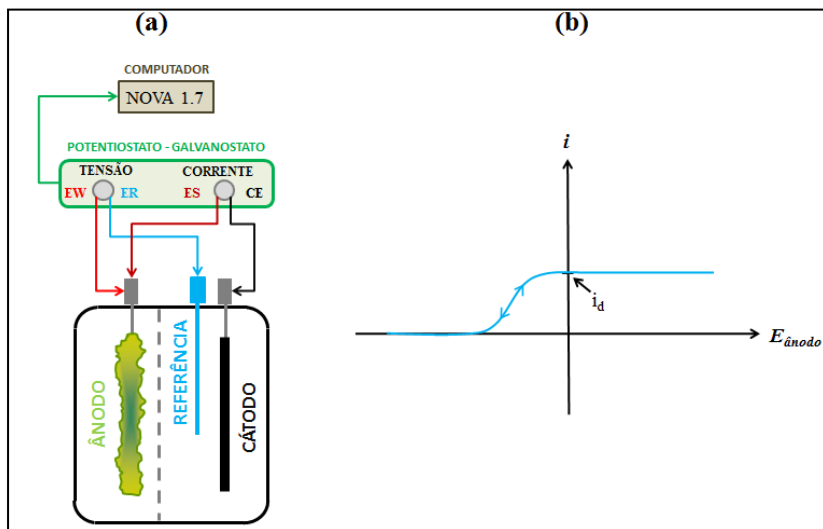


Figura 15: Mensuração da corrente do ânodo e gráfico obtido.

4.5.2. OCP (*Open Circuit Potential*) do Ânodo (OCP_a) e do Cátodo (OCP_c)

Inicialmente, fez-se o procedimento de OCV (*Open Circuit Voltage*) onde deixa-se o circuito aberto (sem a resistência externa) por 3 horas. O objetivo dessa medição é encontrar o potencial global da biopilha quando a mesma não apresenta qualquer resistência externa.

A mensuração do OCP_a e OCP_c é instantânea e para isso utiliza-se o eletrodo de referência e o AUTOLAB PGSTAT 128N.

O Standard Hydrogen Electrode (SHE) consiste em um eletrodo de platina em uma solução ácida de hidrogênio saturado a uma pressão de 1 atmosfera, com a tensão de 0 Volts. Como SHE não é um eletrodo de referência muito prático, o mais comumente utilizado é o Ag/AgCl, pois é simples, estável e não tóxico. Para obter-se o resultado normalizado (*Standard Hydrogen Electrode*) é necessário utilizar a Equação 7.

$$OCP_a = X + 0,236 \quad \text{ou} \quad OCP_c = Y + 0,236 \quad (7)$$

Onde X e Y são os potenciais encontrados através do multímetro do ânodo e do cátodo, respectivamente e 0,236 é o potencial do eletrodo de referência. A unidade de OCP é Volts/SHE.

4.5.3. Impedância Anódica e Catódica

Através desta medição foi possível verificar a perda elétrica (resistiva e capacitiva) da biopilha a combustível microbiana, encontrada nos eletrodos, na membrana de *Nafion* e do meio eletrolítico.

Os experimentos de impedância foram realizados em condições de circuito aberto (OCV), com uma tensão alternada sobreposta de 50mV e com faixa de frequência de 100 kHz a 1 mHz distribuídos logaritmicamente em 30 pontos. Cada mensuração dura, aproximadamente, 1 hora e meia, no total de 3 horas.

4.5.4. Corrente Máxima, Resistência Interna e Potência Máxima Produzida pela Biopilha

A curva de polarização (Figura 16) é um gráfico da corrente elétrica pela tensão elétrica da célula.

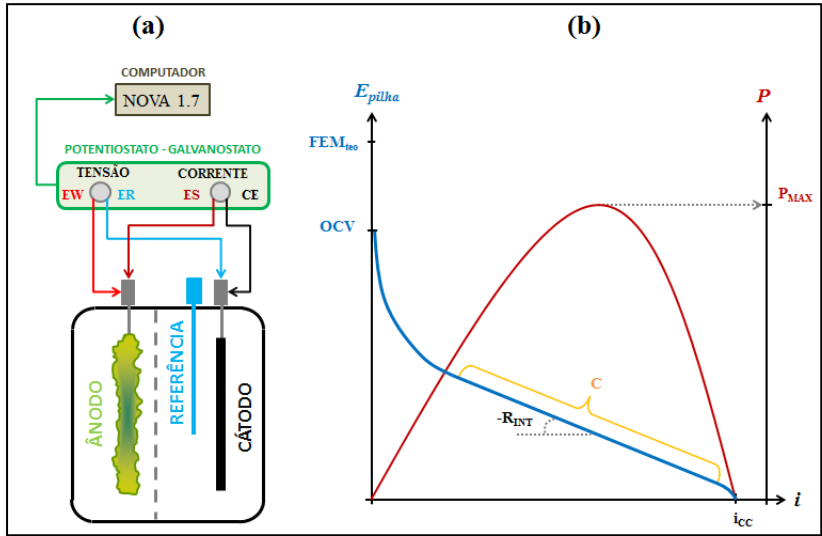


Figura 16: Curva de polarização e curva de potência elétrica.

Através da voltametria cíclica, feita pelo espectrômetro de impedância AUTOLAB PGSTAT 128N, visto em (a) da Figura 16, é possível mensurar a corrente elétrica, a resistência interna e a potência elétrica. O *software* NOVA armazena os gráficos. A variação da resistência externa do circuito de $\infty \Omega$ a 0Ω , em blocos de 1 minutos. O tempo de 1 minutos, entre cada medição, foi necessário para a estabilização do sistema.

Através da curva de polarização é possível identificar a corrente máxima do reator e pode determinar a resistência interna, em uma parte linear da curva de polarização, observado em (b) da Figura 16, através da Equação 8:

$$R_{int} = \frac{E_{pilha}}{i} \quad (8)$$

Onde R_{int} é a resistência interna do reator, E_{pilha} é a tensão elétrica da pilha e i é a corrente elétrica.

A curva de potência elétrica, visto em (b) na Figura 16, que descreve potência elétrica em função da corrente elétrica é calcula a partir da curva de polarização, pode-se observar através da Equação 9.

$$P = i \cdot E_{pilha} \quad (9)$$

A curva de potência inicia sem corrente em condição de circuito aberto, sem produção de potência. A partir deste ponto, a potência cresce com a corrente até atingir a potência máxima do reator. Após esse ponto, a potência cai enquanto as perdas ôhmicas aumentam até que não seja possível produzir potência elétrica, em condição de curto circuito.

4.6. MONITORAMENTO – PRIMEIRA ETAPA

O biofilme anódico já estava formado e estabilizado. A primeira alimentação foi iniciada em fevereiro sendo possível a formação e estabilização do biofilme em um período de 45 dias.

Em todas as medições o agitador permanece ligado. Para que a temperatura seja constante as células foram colocadas em uma estufa em que a temperatura pode variar de 0 °C a 100 °C.

O Quadro 6 mostra o monitoramento da primeira etapa do plano de experiência.

Quadro 6: Monitoramento da primeira etapa.

| Data | OBSERVAÇÕES |
|------------|---|
| 02/04/2012 | - Inoculação das biopilhas B1 e B3 com os meios eletrolíticos 1 e 2, respectivamente. |
| 03/04/2012 | - Fez-se experimentos com a célula B1. |
| 04/04/2012 | - Mensurações da célula B3. |
| 10/04/2012 | - Inoculação das células B1 e B3 com os meios eletrolíticos 4 e 3, respectivamente. |
| 11/04/2012 | - Mensurações da biopilha B3: corrente máxima no ânodo e OCP; - Consumo de todo o substrato da célula B3; - Realimentação da biopilha B3. |
| 12/04/2012 | - Mensurações da célula B1; - Refeito o experimento de OCP na célula B3; - Realimentação da biopilha B3. |
| 13/04/2012 | - Experimentos com a biopilha B3: impedância anódica e catódica. |
| 17/04/2012 | - Experimento com a biopilha B3: curva de polarização. |

4.7. MONITORAMENTO – SEGUNDA ETAPA

O Quadro 7 indica o monitoramento da segunda etapa do plano de experiência.

Quadro 7: Monitoramento da segunda etapa.

| Data | OBSERVAÇÕES |
|-------------|--|
| 23/04/2012 | - Mudança de temperatura de 25°C para 10C; - Inoculação das biopilhas B1 e B3 com os meios eletrolíticos 5 e 6, respectivamente. |
| 24/04/2012 | - Fez-se experimentos com a célula B1: corrente máxima no ânodo e OCP; - Consumo de todo o substrato da célula B1; - Realimentação da biopilha B1. |
| 25/04/2012 | - Mensuração da célula B3: OCP; - Consumo de todo o substrato da célula B3; - Realimentação da biopilha B3. |
| 26/04/2012 | - Refeito o experimento de OCP na célula B1; - Experimentos com a biopilha B1: impedância anódica e catódica. |
| 27/04/2012 | - Mensuração da célula B1: curva de polarização. |
| 03/05/2012 | - Mensurações da biopilha B3: corrente máxima no ânodo, curva de polarização e impedância anódica e catódica; |
| 07/05/2012 | - Inoculação das biopilhas B1 e B3 com os meios eletrolíticos 8 e 7, respectivamente. |
| 08/05/2012 | - Experimentos com a biopilha B3: corrente máxima no ânodo, OCP e impedância anódica e catódica. |
| 09/05/2012 | - Mensuração da biopilha B3: curva de polarização; - Experimentos com a célula B1: corrente máxima no ânodo, OCP e impedância anódica e catódica. |
| 10/05/2012 | - Mensuração da biopilha B1: curva de polarização. |

As duas etapas tiveram uma duração total de 43 dias.

5. RESULTADOS

Os resultados foram encontrados através das mensurações das etapas do plano experiência nos reatores B1 e B3. Já o reator B2 foi utilizado como modo de segurança, pois o consumo do substrato é muito rápido e poderia não ser possível realizar todos os procedimentos experimentais. Os resultados foram divididos em duas partes: geração de energia e impedância anódica e catódica.

5.1. EFEITO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS NA GERAÇÃO DE ENERGIA

Para a análise dos resultados foi utilizado o *software* ELLIPSE 2012 desenvolvido pelo Prof M. Pillet, da Universidade de Savoie. Este software faz a média aritmética de cada mensuração realizada e através desta média, analisa o quanto cada mensuração foi afetada pelas variáveis analisadas no trabalho: temperatura, concentração da solução tampão, concentração de DQO e condutividade elétrica.

No Quadro 8 é possível observar os resultados brutos encontrados pelas mensurações realizadas em laboratório. Os gráficos com as curvas de polarização e a voltametria elétrica feitas para encontrar os resultados estão, respectivamente, no Apêndice A e Apêndice B.

Quadro 8: Resultados brutos encontrados pelas mensurações realizadas.

| Etapa | Meio Eletrolítico | Biopilha Utilizada | OCP_a (V/SHE) | OCP_c (V/SHE) | P_{max} (μW) | I_{cc} (μA) | R_{int} (Ω) | I_d (μA) |
|--------------|--------------------------|---------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 1 | B1 | -0,29 | 0,18 | 6,2 | 101 | 2500 | 91 |
| | 2 | B3 | -0,30 | 0,14 | 3,9 | 91 | 3340 | 75 |
| | 3 | B3 | -0,30 | 0,13 | 3,6 | 86 | 2690 | 65 |
| | 4 | B1 | -0,31 | 0,17 | 11,6 | 267 | 709 | 105 |
| 2 | 5 | B1 | -0,26 | 0,22 | 2,1 | 38 | 4745 | 10 |
| | 6 | B3 | -0,27 | 0,18 | 3,1 | 48 | 4100 | 7 |
| | 7 | B3 | -0,26 | 0,15 | 3,0 | 62 | 2940 | 50 |
| | 8 | B1 | -0,27 | 0,21 | 5,4 | 55 | 4772 | 25 |
| Média | | | -0,28 | 0,17 | 4,9 | 93 | 3225 | 54 |

Observa-se que o meio eletrolítico 4 possui os melhores resultados em relação aos outros meios testados. Através do estudo anterior (LEPAGE *et al.*, 2012), feito com uma célula a combustível microbiana de duas câmaras, pode-se comparar seus resultados em relação à área superficial do cátodo. O Quadro 9 mostra os resultados das duas biopilhas.

Quadro 9: Resultados encontrados em biopilhas com diferentes geometrias.

| Biopilha | Pmax (mW/m ² _{cátodo}) | Icc (mA/m ² _{cátodo}) | Rint (Ω) |
|--------------|--|---|-------------|
| Duas câmaras | 10,5 | 139,8 | 240 |
| Câmara única | 7,2 | 166,9 | 709 |

Numa biopilha com duas câmaras o cátodo está imerso num meio eletrolítico e possui aeração (cátodo aquoso). No estudo com biopilha com duas câmaras a concentração da solução tampão é de 50 mM e a condutividade elétrica é de 10 mS/cm, não possuindo os mesmos valores dos parâmetros utilizados no meio eletrolítico 4.

A biopilha de câmara única, com cátodo em contato com ar (cátodo-ar), possui uma maior densidade máxima de corrente elétrica. Porém, possui uma resistência interna alta e baixa densidade máxima de potência. A biopilha de câmara única possui uma boa eficiência energética, os parâmetros testados estão mais próximos da realidade de um efluente mas essa biopilha distancia-se um pouco da melhor eficiência energética.

A partir destes resultados encontrados, também, é possível levantar uma questão relevante: a influência dos reatores nos resultados obtidos.

5.1.1. Influência dos Reatores nos Resultados

Para obter um resultado que só dependa dos parâmetros experimentais que foram variados neste estudo é necessário fazer uma equivalência dos reatores utilizados.

Através dos resultados brutos, do Quadro 8, observa-se que os resultados obtidos com o reator B1 são maiores que os encontrados com o reator B3.

Para possibilitar correção da influência dos reatores é necessário fazer a média dos resultados encontrados pelas mensuras no reator B1 e

diminuir da média dos resultados encontrados pelas mensuras no reator B3. O Quadro 10 indica os dados do efeito dos reatores nos resultados.

Quadro 10: Efeito dos reatores nos resultados brutos.

| RESULTADOS BRUTOS | Efeito do Reator | OCP_a (V/SHE) | OCP_c (V/SHE) | P_{max} (μW) | I_{cc} (μA) | R_{int} (Ω) | i_d (μA) |
|-------------------|--|--------------------|--------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------|
| | Média B1 | -0,283 | 0,195 | 6,33 | 115,1 | 3182 | 57,8 |
| | Média B3 | -0,283 | 0,150 | 3,40 | 71,8 | 3268 | 49,3 |
| | Média B1- Média B3 | 0,000 | 0,045 | 2,93 | 43,4 | -86 | 8,5 |
| | 50% Média B1 - Média B3 | 0,000 | 0,023 | 1,46 | 21,7 | -43 | 4,3 |
| | <i>Média [B1;B3]</i> | -0,283 | 0,173 | 4,86 | 93,4 | 3225 | 53,5 |

Através de 50% da diferença da média de B1 e B3 é possível corrigir o efeito dos reatores. Para B1 que apresenta maiores resultados faz-se a diferença entre o resultado bruto e 50% da diferença da média de B1 e B3 e para a biopilha B3, com resultados mais baixos, faz-se a soma do resultado bruto e 50% da média de B1 e B3. O resultado da correção pode ser observado no Quadro 11, esses resultados corrigidos que serão interpretados.

Quadro 11: Resultados corrigidos.

| RESULTADOS CORRIGIDOS | OCP_a (V/SHE) | OCP_c (V/SHE) | P_{max} (μW) | I_{cc} (μA) | R_{int} (Ω) | I_d (μA) |
|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------|
| | -0,290 | 0,158 | 4,74 | 79,3 | 2543 | 86,8 |
| | -0,300 | 0,163 | 5,36 | 112,7 | 3297 | 79,3 |
| | -0,300 | 0,153 | 5,06 | 107,7 | 2647 | 69,3 |
| | -0,310 | 0,148 | 10,14 | 245 | 752 | 100,8 |
| | -0,260 | 0,198 | 0,64 | 15,8 | 4788 | 5,8 |
| | -0,270 | 0,203 | 4,56 | 69,7 | 4057 | 11,3 |
| | -0,260 | 0,173 | 4,46 | 83,7 | 2897 | 54,3 |
| | -0,270 | 0,188 | 3,94 | 33,3 | 4815 | 20,8 |
| Média | -0,283 | 0,173 | 4,86 | 93,4 | 3225 | 53,5 |

Obtendo ao final da correção a diferença da média de B1 e B3 nula, como observa-se no Quadro 12.

Quadro 12: Efeito dos reatores nos valores corrigidos.

| RESULTADOS CORRIGIDOS | Efeito do Reator | OCP_a (V/SHE) | OCP_c (V/SHE) | P_{max} (μ W) | I_{cc} (μ A) | R_{int} (Ω) | i_d (μ A) |
|------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|------------------------------------|
| | Média B1 | -0,283 | 0,173 | 4,86 | 93,4 | 3225 | 53,5 |
| | Média B3 | -0,283 | 0,173 | 4,86 | 93,4 | 3225 | 53,5 |
| | Média B1-Média B3 | 0,000 | 0,000 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| | <i>Média [B1;B3]</i> | <i>-0,283</i> | <i>0,173</i> | <i>4,86</i> | <i>93,4</i> | <i>3225</i> | <i>53,5</i> |

5.1.2. Análise e Interpretação dos Resultados Corrigidos

Após a retirada da influência dos reatores nos resultados, pode-se fazer a análise pelo *software*. O Quadro 13 indica a análise do *software* ELLIPSE 2012.

Quadro 13: Efeito médio dos parâmetros variados nos resultados.

| | OCP_a (V/SHE) | OCP_c (V/SHE) | P_{max} (μ W) | I_{cc} (μ A) | R_{int} (Ω) | I_d (μ A) |
|---------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|------------------------------------|
| Temp | -0,018 | -0,018 | +1,46 | +42,8 | -914,8 | +30,5 |
| Cond | 0,000 | -0,002 | +1,11 | +26,1 | -662,3 | +9,8 |
| Tampão | -0,003 | -0,008 | +1,04 | +24,1 | -446,8 | +7,8 |
| DQO | -0,005 | 0,003 | +1,14 | +21,8 | +5,8 | -0,5 |

Os dados do Quadro 13 podem ser interpretados da seguinte maneira:

- na primeira linha e na primeira coluna, a variação de temperatura, de 25°C para 10°C, faz com que o OCP_a diminua 0,018 da média dos resultados de OCP_a encontrados;

- na segunda linha e na segunda coluna, a variação da condutividade elétrica, de 1 mS/cm para 5 mS/cm, faz com que o OCP_c diminua 0,002 da média dos resultados de OCP_c encontrados;

- na terceira linha e terceira coluna, a variação da solução tampão, de 5 mmol/L para 10 mmol/L, faz com que aumente a potência máxima em 1,04 da média das potências máximas encontradas;

- na quarta linha e quarta coluna, a variação da concentração de DQO, de 200 mg DQO/L para 800 mg DQO/L, faz com que aumente a corrente máxima na biopilha em 21,8 da média das correntes máximas encontradas.

O sinal negativo indica que houve uma diminuição em relação a média aritmética e o sinal de positivo indica que houve um aumento. A mesma interpretação é válida para o restante do quadro.

Dividindo o efeito médio pela média de cada resultado encontrado pode-se ter o resultado em porcentagem. No Apêndice C encontram-se as tabelas para os gráficos utilizados nos resultados.

A Figura 17 mostra a influência de cada variável por resultado em porcentagem.

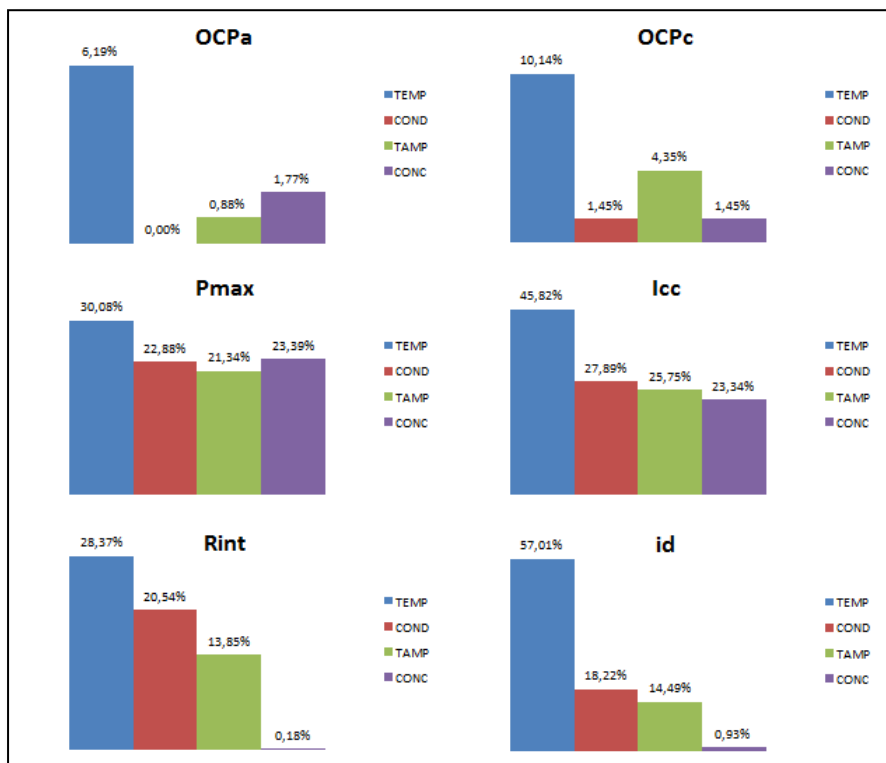


Figura 17: Efeito médio em porcentagem dos parâmetros variados.

Pode-se observar que a variável que mais influenciou nos resultados foi a temperatura. Este parâmetro tem enorme importância nas reações químicas e enzimáticas ligadas aos processos de crescimento dos microrganismos, pois influencia diretamente na cinética dessas reações. Com a diminuição da temperatura nos experimentos fica claro que a temperatura se distancia da temperatura ótima de desenvolvimento da flora eletrolítica e se aproxima da temperatura mínima de crescimento dos microrganismos. Quanto mais próxima a temperatura está da temperatura ótima de crescimento, mais favorável será para a geração de energia.

As porcentagens encontradas na potência máxima (P_{\max}) são similares as porcentagens encontradas na resistência interna (R_{int}) e na corrente máxima (I_{cc}) gerada pela biopilha pois, além de estarem interligados pela mensuração, curva de polarização, a potência máxima

está em função da corrente elétrica e da resistência, como pode-se observar na Equação 10.

$$P_{max} = I_{cc}^2 \cdot R_{int} \quad (10)$$

Para uma melhor visualização de como cada variável influencia na geração de energia dividiu-se o efeito médio pela variação da temperatura, solução tampão, concentração de DQO e condutividade elétrica. As variações são a diferença dos dois níveis estudados, sabendo-se que a variação da temperatura é 15 °C, da solução tampão é 5 mM, da concentração de DQO é 600 mg DQO/L e da condutividade elétrica é 4 mS/cm.

A Figura 18 aponta o efeito médio em porcentagem por fator considerado nos resultados.

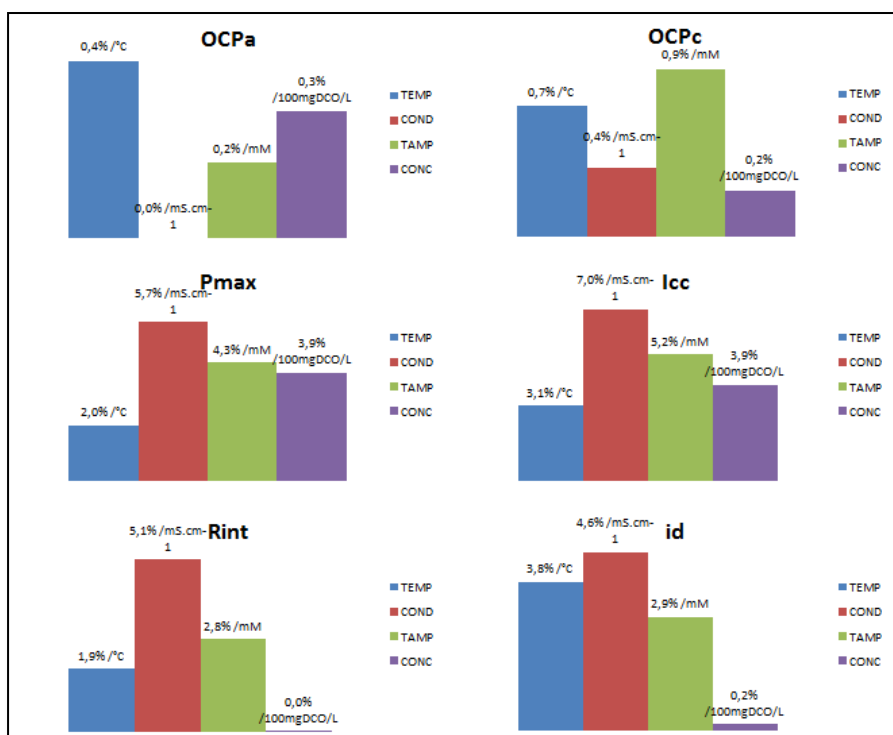


Figura 18: Efeito médio em porcentagem por fator considerado.

Nesse caso, a condutividade elétrica desenvolve o papel de maior influência na maioria dos casos, sendo que o acréscimo de 1 mS/cm chega a influenciar 7% na geração de corrente elétrica pela biopilha. A condutividade elétrica é uma medida da habilidade de uma solução aquosa de conduzir uma corrente elétrica devido a presença de íons. Portanto, a condutividade elétrica influencia a geração de energia tanto como a temperatura para as células a combustível microbianas e principalmente para os microrganismos geradores de elétrons. Porém, não pode-se esquecer que a condutividade elétrica tratada no estudo está interligada a temperatura, pois é a condutividade elétrica aplicada é normalizada a temperatura de 25°C.

No caso das mensurações de OCP_a e OCP_c , os parâmetros que mais influenciaram foram: temperatura e solução tampão, respectivamente.

As mensurações de OCP estão intimamente ligadas a temperatura e a solução tampão, como pode-se ver na equação de Nernst (Equação 1). Para, teoricamente, mensurar OCP é necessário ter a temperatura que age de forma direta e, de forma indireta, a solução tampão, que conforme sua variação sabe-se que há variação da concentração de oxidantes e de redutores.

Também é importante lembrar que a maioria das bactérias que formam o biofilme tem um pH ótimo próximo da neutralidade. Destaca-se que a grande maioria das bactérias não toleram ambientes com caráter fortemente ácido, reduzindo o seu crescimento nessas circunstâncias, sendo importante a utilização da solução tampão. Além, da solução tampão agir no transporte de H^+ , quanto maior a força tampão, mais eficaz é o transporte de H^+ .

A partir do conhecimento dos resultados pode-se analisar quais as melhores medidas para melhorar a eficiência energética e seu custo de operação. O Quadro 14 mostra a equivalência de aumentar a temperatura em 1°C para as outras variáveis na geração de energia.

Quadro 14: Equivalência do aumento de 5°C.

| | OCP_a (V/SHE) | OCP_c (V/SHE) | P_{max} (μW) | I_{cc} (μA) | R_{int} (Ω) | i_d (μA) |
|-------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|---|---|--|
| Cond | - | + 1,9 mS/cm | + 0,4 mS/cm | + 0,4 mS/cm | + 0,4 mS/cm | + 0,8 mS/cm |
| Tamp | + 2,3 mM | + 0,8 mM | + 0,5 mM | + 0,6 mM | + 0,7 mM | + 1,3 mM |
| Conc | + 140 | - 280 | + 51 | + 79 | + 6363 | - 2440 |

| | | | | | | |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | mgDQO /L | mgDQO /L | mgDQ O/L | mgDQ O/L | mgDQ O/L | mgDQO /L |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|

Sabe-se, neste estudo, que para aumentar a condutividade elétrica é necessário adicionar cloreto de potássio (KCl). Da mesma maneira, para modificar a solução tampão ou concentração de DQO é necessário modificar a quantidade de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e acetato de sódio (CH_3COONa), respectivamente. Através do Quadro 14 é possível determinar o que seria menos custoso e mais fácil para melhorar a geração de energia. No caso de produção de energia juntamente com tratamento de águas residuais a variação dos parâmetros em destaque no estudo costuma variar e conhecendo a equivalência dos parâmetros é possível manter a produção de energia elétrica constante.

Porém, não é possível melhorar a geração de energia sem pensar no desenvolvimento da flora eletrolítica. A flora eletrolítica possui um desempenho ótimo e se forem adicionados os compostos químicos ou se aumentar a temperatura exacerbadamente que passe do ponto ótimo, a eficiência energética diminui drasticamente.

5.2. ESPECTROMETRIA DE IMPEDÂNCIA

Através da espectrometria de impedância foi possível verificar a perda elétrica (resistiva e capacitiva) das células a combustível microbianas, encontrada nos eletrodos (anódico e catódico), na membrana de Nafion e do meio eletrolítico.

A Etapa 2 obteve resultados não confiáveis, tanto para a espectrometria de impedância anódica como catódica, e foram descartados. Desta maneira, somente os resultados da Etapa 1 serão analisados. As Figura 19 e Figura 20 apresentam as curvas de Nyquist proveniente da espectrometria de impedância do ânodo e do cátodo.

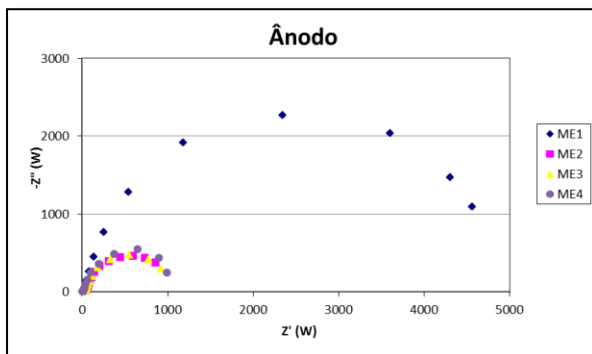


Figura 19: Espectros de impedância do ânodo da Etapa 1.

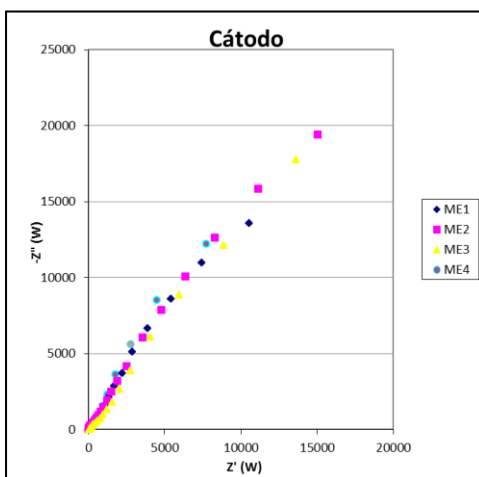


Figura 20: Espectros de impedância do cátodo da Etapa 1.

As formas dos espectros são idênticas as obtidas no laboratório para este tipo de célula de biocombustível com o ânodo formado de carbono vítreo reticulado. O meio eletrolítico 1 tem uma impedância global maior do que outras configurações. Para completar as análises, apresentam-se os diagramas de Bode destes eletrodos na Figura 21.

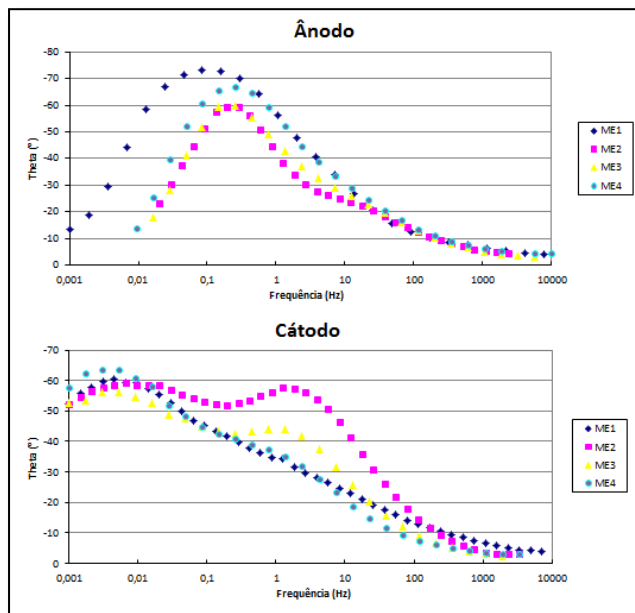


Figura 21: Diagramas de Bode dos ângulos de fase anódico e catódico.

É possível visualizar, através desses diagramas, que pelo menos dois fenômenos físicos são presentes em cada configuração e para os dois eletrodos.

A curva Nyquist, para o ânodo, foi modelada através dois semi-círculos, sendo que cada um deles representa a impedância de fenômeno particular. A presença desses dois fenômenos físicos pode ser apresentado através de uma modelagem de circuitos equivalentes, como mostrado pela Figura 22 para o ânodo dos quatro meios eletrolíticos.

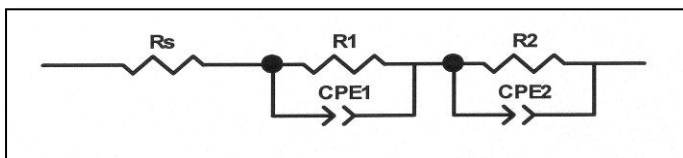


Figura 22: Circuito equivalente do ânodo da Etapa 1.

Na Figura 22, R_s é a resistência em série do sistema (contatos, meio eletrolítico, entre outros componentes do sistema) e cada um dos

circuitos R-CPE é representado por um semicírculo no diagrama de Bode. A Figura 23 representa a modelização da análise de espectrometria (curva vermelha) em relação a resposta real do sistema à análise (curva azul).

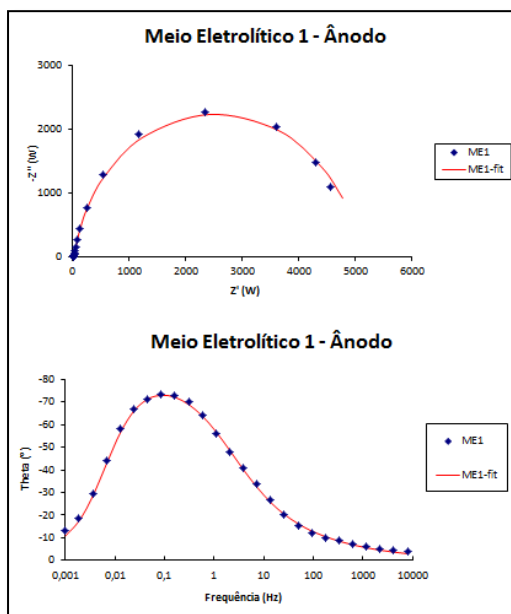


Figura 23: Modelização da análise de espectrometria de impedância para o meio eletrolítico 1.

Quanto mais similaridades essas duas curvas tiverem mais fiel é a modelização. A simulação baseada neste tipo de circuito tem um bom resultado. Nesta análise, a modelização foi feita através de um programa chamado Zview.

O Quadro 15 relata os valores numéricos dos elementos do circuito elétrico para cada configuração do ânodo.

Quadro 15: Valores das variáveis das modelizações da etapa 1.

| 2RC | Meio Eletrolítico 1 | Meio Eletrolítico 2 | Meio Eletrolítico 3 | Meio Eletrolítico 4 |
|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| R_s (Ω) | 9,3 | 23,1 | 19,3 | 8,2 |
| R_1 (Ω) | $3,2 \cdot 10^9$ | 52,5 | 70,9 | 65,1 |

| | | | | |
|----------------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| CPE₁ (F) | 0,022 | 0,0021 | 0,0036 | 0,012 |
| p₁ | 0,35 | 0,6 | 0,55 | 0,45 |
| R₂ (Ω) | 4752 | 1011 | 995 | 1057 |
| CPE₂ (F) | 0,0042 | 0,0031 | 0,0032 | 0,0044 |
| p₂ | 0,94 | 0,94 | 0,96 | 0,98 |
| WSS | 0,051 | 0,061 | 0,05 | 0,038 |
| R_{total} | 4761 | 1086 | 1085 | 1130 |

A resistência em série (Rs) da configuração do ânodo corresponde as resistências ôhmicas de contato, do eletrodo e do meio eletrolítico. Os valores (8-23 Ω) mostram a qualidade das ligações elétricas da biopilha.

A resistência total indica uma eficiência de transporte de cargas. Um valor de cerca de 1 kΩ é relatado, exceto o ânodo com o meio eletrolítico 1 que é visível a elevada impedância. Obteve-se os valores próximos às resistências que são ligadas externamente as biopilhas, indicando que as perdas elétricas são poucas. Por sua parte, cada par R-CPE é característica de um fenômeno físico que ainda não é possível obter identificação.

Os cátodos, em contrapartida, com uma modelização por um circuito elétrico com um elemento de Warburg, característica da difusão dos reagentes ao eletrodo (nesse caso O₂ sobre o carbono), parece viável. Mas os resultados das simulações não são satisfatórias até à data.

Uma resposta possível ao caso da modelização para o cátodo é que ainda não há muitas pesquisas realizadas com a espectrometria de impedância em biopilhas com cátodo-ar e os programas de modelização e simulação não possuem um elemento que possa caracterizar as perdas elétricas deste determinado cátodo.

6. CONCLUSÃO

As células a combustível microbianas, na geração de energia, sofrem grande influência da variação de temperatura e condutividade elétrica. Para uma futura produção de energia juntamente com tratamento de águas residuais é de real interesse o conhecimento da equivalência e influência dos parâmetros em destaque no estudo.

A uma temperatura a 25°C a biopilha foi mais eficaz. O meio eletrolítico que apresentou melhores resultados foi o meio 4 com: 25°C, 800 mg DQO/L, 10 mmol/L e 5 mS/cm. Baseado na análise feita em laboratório de um efluente retirado da estação de tratamento de águas residuais da cidade Le Bourget du Lac (França) o meio eletrolítico 4 encontra-se próximo da realidade de uma água residual, exceto a condutividade elétrica que é mais alta que a real.

A análise de espectrometria de impedância encontrou uma resistência elétrica anódica, na Etapa 1, de cerca de 1kΩ. Essa perda é normalmente a encontrada nas bibliografias sobre biopilhas. Porém, ainda não é possível valorar a perda elétrica em cada componente no interior da célula a combustível microbiana. A modelização do cátodo não foi possível ser efetuada, pois a literatura não aborda com frequência a espectrometria de impedância para uma biopilha de cátodo-ar e pode ser possível que o software Zview, que faz a modelização, não possua um componente que tenha as características das perdas elétricas que acontecem num cátodo-ar.

A geração de energia nesse sistema ainda está longe de ser aplicado em larga escala. Mais avanços tecnológicos são necessários para trazer as células a combustível microbianas para um nível de exploração comercial.

A variação dos parâmetros aplicada nesse estudo deixa claro como não é possível estudar separadamente flora eletrolítica e eficiência energética. A busca central para os sistemas bioeletroquímicos é reduzir as perdas eletroquímicas de forma eficaz e que possa aliar uma condição ótima para o desenvolvimento e desempenho da flora eletrolítica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BULLEN, R.A.; ARNOT, T.C.; LAKEMAN, J.B.; WALSH, F.C. **Biofuel cells and their development**. Biosens Bioelectron, 2006, vol. 21, pp.2015-2045.
- CHENG, S.; XING, D.; LOGAN, B. E. **Electricity generation of single-chamber microbial fuel cells at low temperatures**. Biosensors and Bioelectronics, 2011, vol. 26, pp. 1913-1917.
- DU, Z.; LI, H.; GU, T. **A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy**. Biotechnology Advances, 2007, vol. 25, pp. 464-482.
- FAN, Y.; SHARBROUGH, E.; LIU, H. **Quantification of the internal resistance distribution of microbial fuel cells**. Environmental Science & Technology, 2008, vol. 42, pp. 8101-8107.
- GREENMAN, J.; GÁLVEZ, A.; GIUSTI, L.; IEROPOULOS, I. **Electricity from landfill leachate using microbial fuel cells: comparison with a biological aerated filter**. Enzyme Microb. Technol., 2009, vol. 44, pp. 112-119.
- HABERMANN, W.; POMMER, E. H. **Biological fuel cells with sulfide storage capacity**. Appl. Microbiol. Biotechnol, 1991, vol. 43, pp. 1648-1654.
- KIM, B. H.; PARK, H. S.; KIM, H. J.; KIM, G. T.; CHANG, I. S.; LEE, J.; PHUNG, N. T. **Enrichment of microbial community generating electricity using a fuel cell-type electrochemical cell**. Appl. Microbiol. Biotechnol, 2004, vol. 63, pp. 672-681.
- KIM, B. H.; CHANG, I. S.; GADD, G. M. **Challenges in microbial fuel cell development and operation**. Appl Microbiol Biotechnol, 2007, vol. 76, pp. 485-494.
- LEPAGE, G. **Les systèmes bioélectrochimiques: Etat des lieux des connaissances et prospectives**. 2009.

LEPAGE, G. **Étude d'une biopile à électrolyse pour la production d'hydrogène et d'électricité décentralisée.** Journée scientifique du CODEGEPR. 2010.

LEPAGE, G; ALBERNAZ, O., F; PERRIER, G.; MERLIN, G. **Characterization of a microbial fuel cell with three-dimensional reticulated carbon foam electrodes.** Bioresource Technology, 2012.

LIDE, D.R. **Handbook of Chemistry and Physics.** 74 edição. Editor-in-Chief; 1993.

LIU, H.; RAMNARAYANAN, R.; LOGAN, B. E. **Production of electricity during wastewater treatment using a single chambre microbial fuel cell.** Environ SciTechnol, 2004, vol. 22, pp. 81-2285.

LOGAN, B. E.; HAMELERS, B.; ROZENDAL, R.A. **Microbial fuel cells: methodology and technology.** Environmental Science & Technology, 2006, vol. 40, pp.5181-5192.

LOGAN, B. E.; REGAN, J. **Microbial fuel cells- challenges and application.** Environmental Science & Technology, 2006, vol. 40, pp. 5172-5180.

OH, S. E.; LOGAN, B. E. **Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells.** Water Res, 2006, vol. 70, pp. 162-169.

OSMAN, M. H.; SHAH, A. A.; WALSH, F. C. **Recent progress and continuing challenges in bio-fuel cells. Part II: Microbial.** Biosensors and Bioelectronics, 2010, vol. 26, pp. 953-963.

PANT, D.; BOGAERT, G. V.; DIELS, L.; VANBROEKHOVEN, K. A **review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production.** Bioresource Technology, 2009.

PARK, D.H.; ZEIKUS, J.G. **Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation.** Biotechnology Bioengineering, 2003, vol. 81, pp. 348-355.

RICHTER, H.; MCCARTHY, K.; NEVIN, K.; JOHNSON, J.; ROTELLO, V.; LOVLEY, D. **Electricity generation by Geobacter**

sulfurreducens attached to gold electrodes. Langmuir, 2008, vol.24, pp. 4376-4379.

ROZENDAL, R. A.; HAMELERS, H. V. M.; MOLENKAMP, R. J.; BUISMAN, C. J. N. **Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes.** Water Res, 2007, vol.41, pp. 1984-1994.

ROZENDAL, R. A., HAMELERS, H. V. M., RABAEY, K., KELLER, J. & BUISMAN, C. J. N. **Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment.** Trends Biotechnol, 2008, vol. 26, pp. 450-459.

WATANABE, K. J. **Recent developments in microbial fuel cells technologies for sustainable bioenergy.** Biosci. Bioeng, 2008, vol. 106, pp. 528-536.

APÊNDICE A - Curvas de polarização

Curvas de polarização feitas através da voltametria cíclica para obter os resultados brutos de corrente máxima, resistência interna e potência máxima produzidas pela biopilha. A curva de potência elétrica se encontra em vermelho e a curva de polarização encontra-se em azul.

Figura A1: Curvas de polarização e potência elétrica da etapa 1.

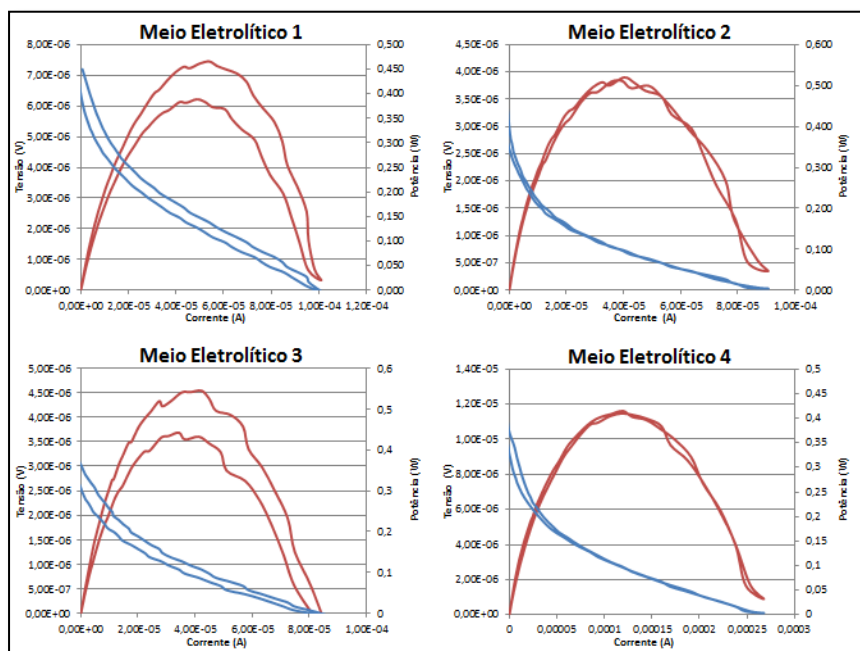
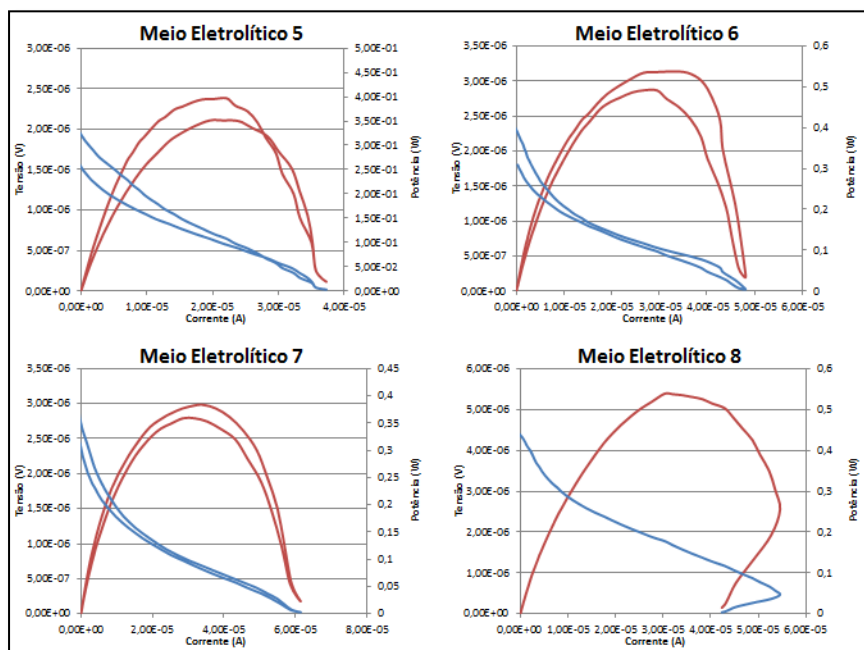


Figura A2: Curvas de polarização e potência elétrica da etapa 2.



APÊNDICE B – Voltametria Cíclica

Gráficos de corrente elétrica por potência elétrica do ânodo feito através do procedimento de voltametria cíclica para obter a corrente máxima do ânodo.

Figura B1: Mensuração da corrente máxima do ânodo da etapa 1.

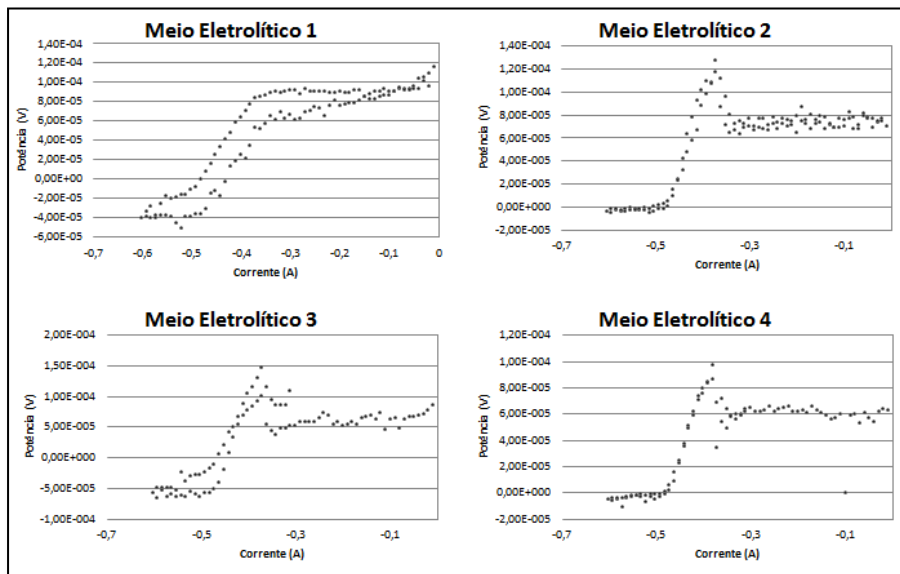
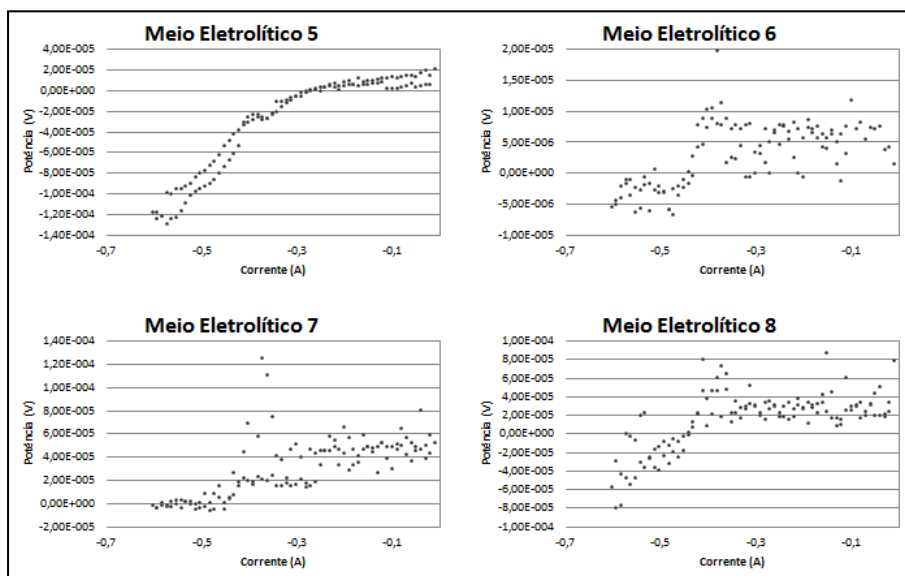


Figura B2: Mensuração da corrente máxima do ânodo da etapa 2.



APÊNDICE C – Tabelas de resultados

Tabelas utilizadas como base para os gráficos da análise e interpretação dos resultados corrigidos da Figura 17 e Figura 18.

Tabela C1: Efeito médio em porcentagem dos parâmetros variados.

| | OCP_a | OCP_c | P_{max} | I_{cc} | R_{int} | i_d |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|----------------------|
| TEMP | 6,19% | 10,14% | 30,08% | 45,82% | 28,37% | 57,01% |
| COND | 0,00% | 1,45% | 22,88% | 27,89% | 20,54% | 18,22% |
| TAMP | 0,88% | 4,35% | 21,34% | 25,75% | 13,85% | 14,49% |
| CONC | 1,77% | 1,45% | 23,39% | 23,34% | 0,18% | 0,93% |

Tabela C2: Efeito médio em porcentagem por fator considerado.

| | OCP_a | OCP_c | P_{max} | I_{cc} | R_{int} | i_d |
|----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| T E M P | 0,4% /°C | 0,7% /°C | 2,0% /°C | 3,1% /°C | 1,9% /°C | 3,8% /°C |
| C O N D | 0,0% /mS.cm- 1 | 0,4% /mS.cm- 1 | 5,7% /mS.cm- 1 | 7,0% /mS.cm- 1 | 5,1% /mS.cm- 1 | 4,6% /mS.cm- 1 |
| T A M P | 0,2% /mM | 0,9% /mM | 4,3% /mM | 5,2% /mM | 2,8% /mM | 2,9% /mM |
| C O N C | 0,3% /100mg DCO/L | 0,2% /100mg DCO/L | 3,9% /100mg DCO/L | 3,9% /100mg DCO/L | 0,0% /100mg DCO/L | 0,2% /100mg DCO/L |